

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

JAN 22 1959

CHEMISTRY
LIBRARY

РЕФЕРАТИВНЫЙ
ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

76137—80125

*

№ 23

1958

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский*

ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ: *Д. А. Бочвар, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович,*

Д. Н. Курсанов, Е. С. Топчиев, Н. А. Фукс

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *Е. А. Терентьева*

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ	1	Элементы. Окислы. Минеральные кислоты, основания, соли	352
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ		Удобрения	359
Общие вопросы	—	Люминесцентные материалы	360
Некоторые вопросы субатомного строения вещества	5	Производство катализаторов и сорбентов	361
Атом	6	Электрохимические производства. Электроосаждение. Химические источники тока	361
Молекула. Химическая связь	7	Керамика. Стекло. Вяжущие вещества. Бетоны	365
Кристаллы	38	Получение и разделение газов	390
Жидкости. Аморфные тела. Газы	58	Промышленный органический синтез	391
Радиохимия. Изотопы	61	Промышленный синтез красителей	416
Термодинамика. Термохимия. Равновесия. Физико-химический анализ. Фазовые переходы	63	Лекарственные вещества. Витамины. Антибиотики	419
Кинетика. Горение. Взрывы. Топохимия. Катализ	75	Пестициды	439
Радиационная химия. Фотохимия. Теория фототрафического процесса	86	Душистые вещества. Эфирные масла. Парфюмерия и косметика	454
Растворы. Теория кислот и оснований	88	Фотографические материалы	457
Электрохимия	90	Взрывчатые вещества. Пиротехнические составы. Средства химической защиты	460
Поверхностные явления. Адсорбция. Хромотография. Ионный обмен	97	Переработка твердых горючих ископаемых	461
Химия коллоидов. Дисперсные системы	105	Переработка природных газов и нефти. Моторное и ракетное топливо. Смазки	469
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	108	Лесохимические производства. Гидролизная промышленность	479
КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ	114	Жиры и масла. Воски. Мыла. Моющие средства. Флотореагенты	480
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ		Углеводы и их переработка	491
Общие вопросы	140	Бродильная промышленность	494
Анализ неорганических веществ	142	Пищевая промышленность	500
Анализ органических веществ	180	Синтетические полимеры. Пластмассы	522
ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИВОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ	188	Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия	536
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ		Каучук натуральный и синтетический. Резина	547
Общие и теоретические вопросы органической химии	197	Искусственные и синтетические волокна	556
Синтетическая органическая химия	205	Целлюлоза и ее производные. Бумага	561
Природные вещества и их синтетические аналоги	275	Крашение и химическая обработка текстильных материалов	573
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ		Кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки	585
Общие вопросы	307	ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ	588
Процессы и аппараты химической технологии	307	НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ	—
Контрольно-измерительные приборы. Автоматическое регулирование	315	АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	603
Коррозия. Защита от коррозии	319	УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ	622
Подготовка воды. Сточные воды	334		
Техника безопасности. Санитарная техника	341		
Химико-технологические вопросы ядерной техники	349		

Адрес редакции: Москва, Д — 219, Балтийский поселок, д. 42-Б

REFERATIVNYI ZHURNAL KHIMIYA

EDITOR: *V. V. Serpinsky*

EDITORIAL BOARD: *D. A. Bochvar, V. V. Kafarov, W. L. Kretovich,
D. N. Kursanov, K. S. Topchiev, N. A. Fuchs*

EXECUTIVE SECRETARY *E. A. Terentjeva*

CONTENTS

GENERAL

PHYSICAL CHEMISTRY

General

Some Subatomic Phenomena

Atom

Molecule Chemical Bond

Crystals

Liquids. Amorphous Substances. Gases

Radiochemistry. Isotopes

Thermodynamics. Thermochemistry. Equilibria

Physico-Chemical Analysis. Phase Transitions

Kinetics. Combustion. Explosions. Topochemistry. Catalysis

Radiation Chemistry. Photochemistry. Theory of Photographic Process

Solutions. Theory of Acids and Bases

Electrochemistry

Surface Phenomena. Adsorption. Chromatography. Ion Exchange

Colloid Chemistry. Disperse Systems

INORGANIC CHEMISTRY. COMPLEX COMPOUNDS

COSMOCHEMISTRY. GEOCHEMISTRY. HYDROCHEMISTRY

ANALYTICAL CHEMISTRY

General

Analysis of Inorganic Substances

Analysis of Organic Substances

LABORATORY EQUIPMENT. INSTRUMENTATION

ORGANIC CHEMISTRY

Theoretical Organic Chemistry

Organic Synthesis

Natural Compounds and Their Synthetic Analogues

CHEMICAL TECHNOLOGY. CHEMICAL PRODUCTS AND THEIR APPLICATIONS

General

Chemical Engineering

Instruments and Automation

Corrosion. Corrosion Control

Water Treatment. Sewage

Safety and Sanitation

Chemical and Technological Aspects of the Nuclear Industry

Elements. Oxides. Mineral Acids, Bases, Salts

Fertilizers

Luminescent Materials

Catalysts and Sorbents

Electrochemical Industries. Electroplating. Galvanic Cells

Ceramics. Glass. Binding Materials. Concrete

Production and Separation of Gases

Industrial Organic Synthesis

Industrial Synthesis of Dyes

Pharmaceuticals. Vitamins. Antibiotics

Pesticides

Perfumes and Cosmetics. Essential Oils

Photographic Materials

Explosives. Pyrotechnical Compounds. Chemical Defence Agents

Chemical Processing of Solid Fossil Fuels

Chemical Processing of Natural Gases and Petroleum. Motor and Rocket Fuels. Lubricants

Chemical Wood Products. Hydrolysis Industry

Fats and Oils. Waxes. Soaps and Detergents. Flotation Agents

Carbohydrates and Their Processing

Fermentation Industry

Food Industry

Synthetic Polymers. Plastics

Lacquers. Paints. Coatings

Caoutchouc, Natural and Synthetic. Rubber

Artificial and Synthetic Fibres

Cellulose and Its Derivatives. Paper

Dyeing and Chemical Treatment of Textile Materials

Leather. Fur. Gelatine. Tanning Materials. Industrial Proteins

HIGH POLYMER CHEMISTRY

NEW BOOKS

AUTHOR INDEX

INDEX OF PATENTERS

P

Реф

М

76137.

вать

Н. С.

Рассе

постан

(РЖХи

76138.

ности

техн.

К 40-

револю

исследо

кафедр

техн. и

76139.

верси

Т и ш

русск

К 40-

револю

органи

аость н

трудов

76140.

of m

Educ.

Опис

в разви

76141.

мнн.

in der

schau,

Истор

та, вале

76142.

ман

вып. 3

Цитир

высоку

пивани

Библи. 9

76143.

и мет

тия х

ku — S

Chem.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

Рефераты 76137—80125

№ 23

10 декабря 1958 г.

I

(Рефераты 76137—77459)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ.
ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор Д. И. Тумаркин

76137. Совершенствовать подготовку кадров, развивать научные исследования. Торочешников Н. С., Вестн. высш. школы, 1958, № 7, 3—9

Рассматриваются задачи высшей школы в связи с постановлением майского (1958 г.) Пленума ЦК КПСС (РЖХим, 1958, 31307). Д. Т.

76138. О развитии основной химической промышленности. Атрошенко В. И., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1958, 18, 5—10

К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Краткий очерк Отмечены, в частности, исследования в области технологии, выполненные на кафедре технологии неорганич. в-в Харьковск. политехн. ин-та. Д. Т.

76139. Химия в Белорусском государственном университете им. В. И. Ленина. Ермоленко Н. Ф., Тищенко И. Г., Баркан А. С., Уч. зап. Белорусск. ун-та, 1958, вып. 42, 3—51

К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Историч. очерк. (ун-т основан в 1921 г.): организация хим. кафедр и фак-та, научная деятельность кафедр хим. фак-та. Приведена библиография трудов сотрудников хим. фак-та. Д. Т.

76140. Истоки современной химии. Иде (The pillars of modern chemistry. Ihde Aaron J.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 3, 107—110 (англ.)

Описана роль алхимии, медицины и металлургии в развитии химии. В. С.

76141. Развитие теоретических представлений в химии. Хюккель (Zur Entwicklung der Denkmodelle in der Chemie. Hückel Erich), Naturwiss. Rundschau, 1956, 9, № 3, 92—98 (нем.)

История возникновения и развития понятий элементов, валентности, химической связи. В. С.

76142. Аналитические весы 18 столетия. Коренман И. М., Уч. зап. Горьковск. ун-та, 1958, вып. 32, 59—62

Цитируя литературу XVIII в., автор показывает высокую степень совершенства весов и техники взвешивания в русских хим. лабораториях того времени. Библ. 9 назв. Д. Т.

76143. Столетие устинского «Общества химического и металлургического производства». Сто лет развития химии в Чехии. Бил (Sto let ústeckého Spolku — Sto let rozvoje chemie v Cechách. Bíl Miloš), Chem. průmysl, 1956, 6, № 5, 177—188 (чешск.)

chem
QD
R 33
1958
76137-84041

Подробный очерк возникновения и развития хим. пром-сти в г. Усти (Чехословакия). См. также РЖХим, 1957, 62833.

76144. Развитие химии в Индии. Дхар (Development of chemistry in India. Dhar N. R.), J. Indian Chem. Soc., Industr. and News Ed., 1957, 20, № 3-4, 451—456 (англ.)

Краткий очерк (с конца XIX в.) Д. Т.

76145. Бенджамин Франклин и Антуан Лоран Лавуазье. Часть I. Франклин и новая химия. Часть II. Совместные исследования. Часть III. Документация. Дьювин, Кликстейн (Benjamin Franklin (1706—1790) and Antoine Laurent Lavoisier (1743—1794). Part 1. Franklin and the new chemistry. Part II. Joint investigations. Part III. Documentation. Duvveen Denis I., Klickstein Herbert S.), Ann. Sci., 1955 (1957), 11, № 2, 103—128; № 4, 271—308; 1957 (1958), 13, № 1, 30—46 (англ.)

Обстоятельное документальное исследование с привлечением, в частности, ранее не опубликованных материалов (воспроизведены в ч. III). Д. Т.

76146. Развитие теории химического строения А. М. Бутлерова в неорганической химии. Звягинцев О. Е. В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 1. М., АН СССР, 1956, 70—81

76147. Фридрих Фердинанд Рунге. Андерс (Friedrich Ferdinand Runge. 1795—1867. Anders G.), Wiss. und Fortschr., 1956, 6, № 2, 60 (нем.)

См. также РЖХим, 1957, 29430. Ю. В.

76148. Памяти Эгона Эйхвальда. Мендел (In memoriam Dr. Egon Eichwald. Mendel H. H.), Chem. weekbl., 1956, 52, № 9, 133—135 (гол.)

Э. Эйхвальд (1883—1943) — немецкий химик-органик, живший и работавший в Голландии. Приведены портрет и список трудов. В. С.

76149. Памяти Д. И. Хиссинка. Брёйн (In memoriam Dr. D. J. Hissink. 22 oktober 1874—17 januari 1956. Bruin P.), Chem. weekbl., 1956, 52, № 8, 121—122 (гол.)

Некролог Д. И. Хиссинка (1874—1956) — специалиста по химии почв, быв. директора Ин-та почвоведения в Гронингене (Голландия), быв. генерального секретаря Международного союза почвоведов. В. С.

76150. Основоположник советской агрохимии. (К 10-летию со дня смерти Д. Н. Прянишникова).

- Ключковский В. М., Изв. Тимирязевск. с.-х. акад., 1958, № 3, 17—28
76151. Эмиль Абель (1875—1957). Редлих (Emil Abel. Redlich Otto), Österr. Chem.-Ztg, 1958, 59, № 11—12, 149—151 (нем.)
- Некролог. Приведены портрет и библиографические труды за 1955—1958 гг. См. также РЖХим, 1957, 40176. Д. Т.
76152. П. И. Вальден. Хюккель (Paul Walden). 26. Juli 1863—22. Januar 1957. Hückel Walter), Chem. Ber., 1958, 91, № 7, XIX—LXV (нем.)
- Жизнеописание, библиографические труды, портрет. См. также РЖХим, 1957, 7041, 40175, 53594, 73572. Д. Т.
76153. Эдуардо Витория — видный испанский химик. Варела (Eduardo Vitoria, S. J.: a contemporary leader in the Spanish chemical world. Varela Miguel M.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 4, 161—166 (англ.)
- Очерк жизни и деятельности Э. Витория (род. 1864), основателя и бывш. директора Хим. ин-та в Сарриа (Барселона). В. С.
76154. 70-летие Исаака Ильича Китайгородского. Мариннов (Исак Ильич Китайгородский на 70-ю годовщину. Мариннов М. Р.), Химия и индустрия (Бълг.), 1958, 30, № 2, 55—56 (болг.)
- См. также РЖХим, 1958, 63355. Д. Т.
76155. Химия нуклеиновых веществ. Нобелевская премия по химии 1957 г. Мюрбек (Nucleinämnesnas kemi. Nobelpriset i kemi 1957. Myrbäck Karl), Elementa, 1958, 41, № 2, 89—100 (шведск.)
- О работах А. Тодда. См. также РЖХим, 1958, 27519, 31347. Д. Т.
76156. Итоги научной деятельности Академии наук Казахской ССР за 1957 год. Чокан Ш. Ч., КазССР Ғылым Акад. хабаршысы, Вестн. АН КазССР, 1958, № 6, 6—28
76157. Основные процессы химической технологии. Развитие и задачи. Рисс (Verfahrenstechnik. Entwicklung und Aufgaben. Riess K.), Chem. Ingr.-Techn., 1956, 28, № 5, 313—317 (нем.; рез. англ., франц.)
- История и современное значение для хим. пром-сти учения об основных процессах хим. технологии. В связи со столетием Союза немецких инженеров (VDI) рассматриваются деятельность и задачи соответствующей секции этого об-ва. В. С.
76158. Преподавание химии приблизить к специальности. Путилова И. Н., Райцын Г. А., Вестн. высш. школы, 1958, № 7, 9—1
- Рассматриваются вопросы преподавания химии в нехимических вузах. Авторы считают необходимым: пересмотр программы курса в теоретич. части и дифференцирование спец. разделов применительно к профилю вуза; создание специализированных учебников и лабораторных практикумов для вузов разных специальностей. Д. Т.
76159. Народному хозяйству нужны физико-химики. Герасимов Я. И., Еремин Е. Н., Киселев А. В., Скуратов С. М., Топчиева К. В., Шахнаровов М. И., Лебедев В. П., Вестн. высш. школы, 1958, № 7, 14—16
- Отмечая недостаток молодых специалистов, хорошо подготовленных для работы в области физ. химии, авторы предлагают организовать в хим. вузах физ. хим. отделения; обсуждаются вопросы учебного плана. Указывается, что в Харьковском ун-те имелось в 1864—1888 гг. физ.-хим. отделение физ.-мат. фак-та, организованное по инициативе Н. Н. Бекетова. Д. Т.
76160. Историческое развитие инженерно-химического дела в Соединенных Штатах. Керкпатрик (Die historische Entwicklung des Chemie-Ingenieurwesens in den Vereinigten Staaten. Kirkpatrick S. D.), Dechema Monogr., 1956, 26, № 341—331, 377—392 (нем.)
- Очерк возникновения и развития в США профессии инженера-химика, а также специального образования, научных обществ и учебных дисциплин в области инж.-хим. дела. Приведены статистич. данные о подготовке инженеров-химиков, об их распределении по отраслям пром-сти и по роду выполняемой работы, а также о численности инж.-хим. об-ва. Библиография 11 назв. Е. Соколова
76161. Современные тенденции в подготовке инженера-химика (отбор учащихся, ориентация, специализация). Повышение эффективности его деятельности. Форестье (Tendances actuelles dans la formation de l'ingenieur chimiste: selection, orientation, specialisation; amelioration de son efficiency. Forestier H. (Chalmers tekn. högskol. handl., 1956, № 170. 13 p.) (франц.)
- Лекция, посвященная общим вопросам подготовки инженера-химика во Франции, в частности в Страсбурге. В. С.
76162. Инженерно-химическое образование в Южной Африке. Валентин (Chemical engineering education in South Africa. Valentin F. H. N.), S. Afric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 3, 61—62 (англ.)
76163. Химическое образование в промышленности [в Ю.-Африканском Союзе]. Коркхилл (Chemical education in industry. Corkhill W. N.), S. Afric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 3, 63, 67 (англ.)
76164. Подготовка инженеров-химиков по технологии топлива. Гарнер, Лонг (The training of the chemical engineer in fuel technology. Garner F. H., Long R.), Chem. Age, 1956, 74, № 1905, 185—188 (англ.)
- Программы, учебные планы и общая организация подготовки в Бирмингемском ун-те. В. С.
76165. Химическое образование на первом курсе университетов [в Ю.-Африканском Союзе]. Баркер (Chemical education of first year university students. Barker W. F.), S. Afric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 3, 54—56, 58 (англ.)
76166. Химическое образование на старших курсах университетов [в Ю.-Африканском Союзе]. Роуэр (The chemical education of undergraduates. Rohwer E. F. C. H.), S. Afric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 3, 57, 58, 67 (англ.)
76167. Химическое образование аспирантов в университетах [в Ю.-Африканском Союзе]. Холлиман (Post graduate chemical education. Holliman F. G.), S. Afric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 3, 59, 60, 67 (англ.)
76168. Химия в университетах Новой Зеландии. Преподавание химии на первом курсе. Маслен (Chemistry in the University of New Zealand. First year chemistry. Maslen H. S.), J. N. Z. Inst. Chem., 1956, 20, № 1, 11—14 (англ.)
76169. Преподавание биологической химии [в университетах Новой Зеландии]. Эдсон (The teaching of biochemistry. Edson N. L.), J. N. Z. Inst. Chem., 1956, 20, № 1, 16—23 (англ.)
76170. Преподавание химии в школе. Малан (Skeikundige-onderwys op skool. Symposium chemiese onderwys. Malan H. P.), S. Afric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 3, 51—53 (африк.)
- Доклад о состоянии школьного преподавания химии в Капской провинции (Ю.-Африканский Союз). В. С.
76171. Состояние обучения химии в курсе гимназии [Болгария]. Гылыбов (Състояние на обучението по химия в гимназиалния курс. Гълыбов Ив.), Биол. и химия (Бълг.), 1958, 1, № 2, 24—29 (болг.)

Отмечаются недостатки и предлагаются меры к улучшению.

76172. Преподавание химии в школах второй ступени [в Новой Зеландии]. Серл (The teaching of chemistry in post-primary schools. Searle E. J.), J. N. Z. Inst. Chem., 1956, 20, № 1, 3—10 (англ.)

76173. Конструкция специальных логарифмических линеек и номограмм для преподавателей общей химии. I. Специальные логарифмические линейки. Буд (The construction of special slide rules and nomographs for the teacher of general chemistry. I. Special slide rules. Wood Lyman J.), School Sci. and Math., 1956, 56, № 5, 381—392 (англ.)

Типичные хим. задачи, решаемые на логарифмич. линейке. Указания по изготовлению спец. шкал и линеек. В. С.

76174. Новая периодическая таблица, основанная на энергетической последовательности атомных орбит. Уокер, Кертойс (A new periodic table based on the energy sequence of atomic orbitals. Walker W. R., Curthoys G. C.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 2, 68—70 (англ.)

Описание таблицы и рассмотрение положения в ней обычных периодов и групп элементов. В. С.

76175. Электронные конфигурации и символика атомных термов. Грегори (Electronic configurations and atomic term symbols. Gregory N. W.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 3, 144 (англ.)

Методические указания применительно к курсу строения атома для аспирантов. Рассматриваются вопросы соответствия электронных конфигураций и спектральных термов атомов в основном состоянии и одноатомных ионов. В. С.

76176. Конденсированные фосфаты. Марковиц (Defining the condensed phosphates, Markowitz Meyer Melvin), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 1, 36—39 (англ.)

Этим термином обозначаются фосфаты, в анионах которых тетраэдры PO_4 соединены друг с другом через атом О (полифосфаты и метафосфаты). Приведен обзор физ.-хим. исследований различных соединений этого типа. Библ. 102 назв. В. С.

76177. Метод меченых атомов и его применение. Романцева Л. М., Козлова И. В., Химия в школе, 1956, № 3, 3—17

Обзор (для преподавателей). В. С.

76178. Реакция азотной кислоты с металлами. Цю-Мин-лунь, Хуасюэ тунбао, 1955, № 9, 549—551 (кит.)

76179. Краткое описание реакции азотной кислоты с металлами. Тао Юй, Хуасюэ тунбао, 1955, № 9, 551—553 (кит.)

76180. К вопросу о размерности величин при решении вычислительных задач по химии. Абкин Г. Л., Химия в школе, 1958, № 4, 17—22

Дискуссия по статье Литвинова (РЖХим, 1957, 40210) и методич. предложения. Д. Т.

76181. О химической сущности одноступенного фотографического процесса «Момент». Чельцов В., Химия в школе, 1958, № 4, 64—65

Консультация для учителей. Д. Т.

76182. Коррозионностойкие материалы в химической промышленности. Баранник В. П., Химия в школе, 1956, № 3, 18—25

Обзор (для преподавателей). В. С.

76183. Металлы в состоянии окисления 1—. Колтон (Metals in the uninegative oxidation state. Colton Ervin), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 3, 118—119 (англ.)

Обзор. Рассмотрены Re (1—), Co (1—), Tc (1—). Библ. 21 назв. М. Селиванов

76184. Теорема Ле-Шателье. Сингх, Эббинг (Le Chatelier's theorem. Singh Bhagat, Eb-bing Darrell), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 1, 34—35 (англ.)

Дана аналитич. форма вывода теоремы; полученные выражения позволяют выполнять колич. расчеты, основанные на этой теореме. В. С.

76185. Некоторые трудности и обычные ошибки, связанные с обозначением конфигурации сахаров. Абернети (Some difficulties and common errors related to the designation of sugar configurations. Abernethy John Leo), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 2, 88—93 (англ.)

Автор отмечает, что многие трудности и ошибки при изложении и изучении вопросов стереохимии связаны с неправильными представлениями о смысле проекционной ф-лы d-глицеринового альдегида. Дается обзор современных представлений о конфигурации сахаров, приведены некоторые методич. соображения. В. С.

76186. Почему фтористоводородная кислота является слабой кислотой? Паулинг (Why is hydrofluoric acid a weak acid? Pauling Linus), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 1, 16—17 (англ.)

На этот вопрос, часто возникающий у студентов, изучающих химию, в статье дается ответ на основе сопоставления свободных энергий молекул галогеноводородов и галогенид-ионов. В. С.

76187. Галлий. Обзор. Уокер (Gallium—a review. Walker H. L.), School Sci. Rev., 1956, 37, № 132, 191—200 (англ.)

Статья для преподавателей. Распространение, получение, физ. и хим. свойства, методы определения, применения. В. С.

76188. Вытеснение более благородных металлов менее благородными. Бржезина (Vytěšňování kovů úspěšnějších kovů méně úspěšnějšími. Březina Jindřich), Přírod. vědy škole, 1956, 6, № 5, 442—445 (чешск.)

Описание опытов и методич. указания для школьного хим. кружка. В. С.

76189. Скандинавская химическая литература. Смит (Scandinavian chemical literature. Smith Julian F.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 3, 135—137 (англ.)

Краткая характеристика важнейших периодич. изданий Швеции, Норвегии, Дании, Исландии. Сведения об изданиях, выпускаемых главными научными учреждениями. Приведен список основных журналов (88 назв.). В. С.

76190. Система Бейльштейна. Юнг, Кардини (El sistema del Beilstein. Jung Walter, Cardini Carlos E.), Quimica (Argent.), 1955, 16, № 109, 123—127; 156, 17, № 110, 8—15 (исп.)

Сведения об изданиях известного справочника Бейльштейна и о принятых в нем принципах систематизации материала. Д. Т.

76191. Некоторые вопросы научной информации в области химии. I. О путях усовершенствования химических указателей. Влэдуч Г. Э., Материалы по науч. и техн. информ. АН СССР. Ин-т науч. информ. М., Произв.-изд. комбинат ВИНТИ, 1958, 78 стр., илл., 2 р. 45 к.

Критически рассматриваются существующие типы указателей (У) (формульных (ФУ), предметных) к хим. литературе. Отмечается их малая пригодность для поиска классов соединений (С) и для построения структурной формулы (СФ) С по его названию, а часто и затруднительность поиска индивидуального С по брутто-формуле (БФ). 1) Предлагается разбить в ФУ каждую группу изомеров на подгруппы, характеризующиеся эмпирико-структурным индексом (ЭСИ) в виде группы чисел, шифрующих важные структур-

ные особенности С данной подгруппы. 2) Предлагается коренное изменение принятой системы ФУ, а именно: С группируются по ЭСИ, а группы разбиваются по БФ. В таком У поиск классов С, характеризующихся наличием определенных циклич. систем, ведется по ЭСИ, а поиск индивидуальных С — по совокупности ЭСИ и БФ. Все С, содержащие одинаковые циклы, будут располагаться рядом, что даст возможность без существенного роста объема и стоимости У приводить в нем СФ, а не названия. Такая (безноменклатурная) система У иллюстрируется на примере. 3) Предлагается создать У по признаку функциональных групп и злагаются принципы его построения. 4) Предлагается создать и обсуждаются принципы построения специального номенклатурного словаря, включающего не названия конкретных С, а «элементарные химические слоги», т. е. те сравнительно немногочисленные элементарные составные части, из которых строятся названия органич. С. 5) Обосновывается возможность применения устройства типа быстродействующих электронных вычислительных машин для механизации работы по составлению некоторых видов У и процесса построения СФ или канонич. названия С по любому его названию. Г. В.

76192. Документация химической патентной литературы. Данилова (Dokumentation chemischer Patentliteratur. Danilof Hildegard), Angew. Chem., 1956, 68, № 5, 176—178 (нем.; рез. англ., франц.)

Отмечается, что быстрый рост патентной хим. литературы делает неэффективными применяемые «обычные» методы документации (Д). Предлагается организация совместной работы по Д патентов различных учреждений в ФРГ с применением современных методов механизации Д. В. С.

76193. Патентование химических продуктов. Даль (Patentering av kjemiske produkter. Dahl Kristian), Ingeniøren, 1956, 65, № 10, 236—237 (норв.). См. также РЖХим, 1958, 72905—72907. Д. Т.

76194. Счетные машины, математические и статистические методы, автоматика. Роз, Джонсон, Хейни, Вильямс (Computers, mathematics, statistics, and automation. Rose Arthur, Johnson R. Curtis, Heiny Richard L., Williams Theodore J.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 3, part II, 622—632 (англ.)

Подробный обзор (по литературе 1955 г.) тенденций в развитии автоматизации, в применении счетных машин и статистич. методов в хим. пром-сти. Библ. 125 назв. В. С.

76195 К. Жизнь и труды великого русского ученого М. В. Ломоносова. Публичная лекция (сокращенная). Изд. 2-е. Хёни (Leben und Werk des großen russischen Gelehrten M. W. Lomonossow. Öffentl. Vortr. (Gekürzt). 2. Aufl. Hoerr Willi. Leipzig—Jena, Urania-Verl., 1957, 48 S., ill., —40 DM) (нем.)

76196 К. Практикум по неорганической химии для VII класса гимназии. Симиц (Практикум из неорганической химии за VII разред гимназије. Симић Милица, Београд, «Нолит», 1957, 114 с., ил.) (сербо-хорв.)

76197 К. Химия для VIII класса восьмилетней школы. Милич. Перев. с сербо-хорв. (Vegytan a nyolcosztályos iskolák VIII. osztálya számára. Milics Milenko. Ford. szerb-horvátból. Noviszád, «Testvériség-Egység», 1956, 164 l., ill.) (венг.)

76198 К. Химия для VIII класса восьмилетней школы. Изд. 5-е. Милич (Хемија за VIII разред осмогодишње школе. 5 изд. Милић Жиленко. Београд, «Нолит», 1957, 122 с., ил.) (сербо-хорв.)

76199 К. Химия для X класса. Изд. 4-е, стереотип. Бухар, Шорм (Chemie pro desátý postupný ročník. 4., nezm. vyd. Zprac. Buchar Evžen Šorm František. Praha, SPN, 1957, 176 s., il., 8,80 Kčs.) (чешск.)

76200 К. Химия для XI класса. Изд. 4-е, стереотип. Петру, Гаек (Chemie pro jedenáctý postupný ročník. 4. nezm. vyd. Zprac. Petrů František, Hájek Bohumil. Praha, SPN, 1957, 159 s., il., 9,90 Kčs.) (чешск.)

См. также: Статистич. методы 77182, 77183, 77352, 77899, 78438; 31185Бх. Новая кристаллич. модификация бора 76416. Новые минералы 76980. Классификация номенклатуры, обозначения 76207, 76909, 76914, 76922, 77350, 77931, 78415. Институты 78215, 78483. Ассоциации 78364. Конференции 76960, 77924—77927, 78110, 78383, 78439, 78440, 78473, 78486; 31058Бх. Учебная литература: кристаллография 76565; неорганич. химия 76948; спектральный хим. анализ 77157; органич. химия 77491—77494. Справочные издания: коррозии 78087. Применение счетно-решающих устройств: квантовая химия 76235; ректификация 77987; технологии стекла 78438

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

76201. Бэссапу Кагаку корё (Сборники Кагаку корё). Токио, Кагаку корё (японск.)

Дополнительные тематические сборники к журналу Кагаку корё (продолжение аналогичного издания, выходившего под названием Кагаку корё риндзи докан). Выходит с августа 1957 г., 6 выпусков в год. Подписная плата 2500 иен в год. (Название в РЖ — Бэссапу Кагаку корё). Д. Т.

76202. Roczniki technologii i chemii żywności (Аннотации технологии и химии пищевых продуктов). PAN. Wyd. nauk roln. i leśn. Kom. technol. i chemii żywn. Warszawa, Państw. wydawn. roln. i leśne. (польск.)

Ежеквартальный журнал, издание Польской АН (Отделение с.-х. и лесных наук, Комитет по технологии и химии пищевых продуктов). Выходит с 1957 г. Подписная плата 54 зл. в год. (Сокращенное название в РЖ — Roczn. technol. i chem. żywności). Д. Т.

76203. Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Schwermaschinenbau Magdeburg (Научный журнал Магдебургского Института тяжелого машиностроения) (нем.)

Выходит с 1957 г. нерегулярно, на правах рукописей; распространяется в порядке обмена. Содержит материалы, представляющие интерес для химиков. (Сокращенное название в РЖ — Wiss. Z. Hochschule Maschinenbau Magdeburg). Д. Т.

76204. Научные доклады высшей школы. Биологические науки. М-во высш. образования СССР. М. «Сов. наука»

Ежеквартальный журнал. Выходит с 1958 г. Подписная плата 40 р. в год. (Сокращенное название в РЖ — Научн. докл. высш. школы. Биол. науки). Д. Т.

76205. Общеобразовательная школа взрослых. Двухмесячный журнал Министерства просвещения РСФСР. М.

Выходит с 1958 г. Подписная плата 27 р. в год (Сокращенное название в РЖ — Общеобразоват. школа взрослых). Д. Т.

76206. Биология и химия. Двухмесячно научно-методическое списание. (Биология и химия. Двухмесячный научно-методический журнал) (болг.)

Журнал для преподавателей средней школы. Выходит с 1958 г. Подписная плата 36 левов в год. (Сокращенное название в РЖ — Биол. и химия (Бълг.). Д. Т.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Редактор Г. А. Соколик

76207. Методы ядерной физики. I. Классификация методов. II. Масс-спектрограф. Браунбек (Kernphysikalische Meßmethoden. 1. Klassifizierung der Meßmethoden. II. Der Massenspektroph. Braunbek Werner), Atomkern-Energie, 1958, 3, № 4, 152—154; № 5, 197—199 (нем.)

Обзорная статья. Г. С. 76208. Экспериментальная проверка «закона Z» Ферми-Теллера. Сенс, Суонсон, Телегди, Йованович (An experimental test of the Fermi-Teller «Z-law». Sens J. C., Swanson R. A., Telegdi V. L., Yovanovitch D. D.), Nuovo cimento, 1958, 7, № 4, 536—544 (англ.; рез. итал.)

Описаны эксперименты, выполненные с целью проверки расчетов Ферми и Теллера в их классич. работе по замедлению отрицательных мезонов, согласно которым вероятности захвата последних различными атомами хим. соединения должны быть пропорциональны зарядам Z_i ядер соответствующих атомов. Эксперименты базируются на том факте, что μ -мезоны быстро достигают K-орбит замедлителя и исчезают с этих орбит (вследствие распада или поглощения) со скоростью, являющейся характеристик. величиной для рассматриваемых ядер. Описанные эксперименты показывают, что по крайней мере для изоляторов (Al_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 , CCl_4 , KOH, KHF_2 , n -дихлорбензол) расчеты Ферми и Теллера не справедливы.

Из резюме авторов 76209. Радиоактивный распад Au^{194} , Au^{196} и Au^{198} . Олбергер (Radioactive decays of Au^{194} , Au^{196} , and Au^{198} . Alburger David E.), Phys. Rev., 1957, 108, № 3, 812—816 (англ.)

Изучалась разрядка вторых возбужденных уровней $(2+)$ Pt^{194} и Pt^{196} для определения интенсивностей прямых переходов на основной уровень $0+$ по отношению к известным каскадным переходам на первые возбужденные уровни $2+$. С помощью β -спектрометра был измерен спектр электронов внутренней конверсии, возникающих при распаде Au^{194} и Au^{196} . В случае Au^{194} найдена конверсионная линия, соответствующая прямому переходу с E 0,618 Мэв (сравнение проводилось с каскадным переходом с E 0,290 Мэв, который предполагался E_2). У Au^{194} найдены линии внутренней конверсии 36 γ -переходов, которые энергетически соответствуют предложенной схеме уровней энергии Pt^{194} . Исследование электронного спектра Au^{198} показало отсутствие других γ -переходов, кроме уже известных трех. Источники, состоящие из Au^{194} , 196 , 198 , были получены с помощью бомбардировки Pt дейтронами с E 22 Мэв. $T_{1/2}$ Au^{194} , Au^{196} и Au^{198} были найдены равными 40 час., 5,6 дня и 2,7 дня соответственно.

Резюме автора 76210. Исследование возбуждения O^{16} с помощью метода порождающих координат. Гриффин (Oxygen-16 by the method of generator coordinates. Griffin James J.), Phys. Rev., 1957, 108, № 2, 328—335 (англ.)

Растяжения и коллективные квадрупольные возбуждения O^{16} исследовались методом, развитым в предыдущей статье (РЖХим, 1958, 52610), основанным на двухчастичных силах и позволяющим вычислить жесткость, инерцию и частоту коллективного движения.

Подробно обсуждаются эксперим. данные, относящиеся к коллективным уровням с $0+$ и $2+$ в O^{16} .

Г. Соколик 76211. Коэффициенты внутренней конверсии γ -лучей Pu^{239} . Юан, Ноулс, Мак-Кензи (Internal conversion coefficients of γ -rays in Pu^{239} . Ewan G. T., Knowles J. W., MacKenzie D. R.), Phys. Rev., 1957, 108, № 5, 1308—1311 (англ.)

С помощью γ -спектрометра с изогнутым кристаллом и β -спектрометра линзового типа измерены коэф. конверсии на K-оболочке γ -лучей CE 209,7; 228,2 и 277,9 кэв (в основном $M1$), сопровождающих β -распад Np^{239} . Определены коэф. конверсии. Эксперим. значения коэф. конверсии для $M1$ γ -лучей плутония хорошо согласуются с вычислениями Слива, предполагавшего ядро конечных размеров, и не согласуются с вычислениями Розе и др., рассматривавших точечное ядро. Линии конверсии распадаются с $T_{1/2}$ 2,3 дня, что подтверждает связь этих линий с распадом Np^{239} . Приведена схема уровней Np^{239} .

Резюме авторов 76212. Внутреннее тормозное излучение, сопровождающее распад Tl^{204} . Риччи (Sulla «bremsstrahlung interna» associata al decadimento beta del $^{204}_{81}Tl$. Ricci R. A.), Nuovo cimento, 1958, 8, № 1, 1—16 (итал.; рез. англ.)

76213. Полные нейтронные сечения U^{234} и U^{236} . Мак-Каллум (The neutron total cross-sections of uranium-234 and uranium-236. McCallum G. J.), J. Nucl. Energy incl. Sov. J. Atom. Energy, 1958, 6, № 3, 181—190 (англ.)

Измерены полные нейтронные сечения U^{234} и U^{236} в зависимости от энергии в области 0,01—20 эв. Результаты представлены в виде графиков. Вычислены сечения поглощения и полные сечения рассеяния при 2200 м/сек и определены параметры первого резонанса для обоих изотопов. Из резюме автора

76214. Возбужденные состояния C^{13} . Рой, Лагас, Гус, Ачари, Эно (Les états excités du ^{13}C . Roy Radha Raman, Lagasse Alphonse, Goes Marie-Louise, Achari Rahim, Henau Andre de), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 24, 2907—2909 (франц.)

Изучена р-ция $B^{10}(\alpha, p)C^{13}$. Найдены α -частицы с E 4,2; 3,5; 3,0 Мэв. При исследовании группы протонов оказалось возможным найти новые уровни C^{13} : 5,43; 5,30; 4,80; 4,49; 4,21 Мэв. Энергия перехода на основной уровень принята равной 4,07 Мэв. В. А.

76215. О методе задержанных совпадений. Среднее время жизни первого возбужденного уровня B^{10} . Городецкий, Книппер (Sur la methode des coincidences differées. Vie moyenne du premier niveau excité du ^{10}B . Gorodetzky S., Knipper A.), J. phys. et radium, 1958, 19, № 1, 83—85 (франц.; рез. англ.)

$T_{1/2}$ первого возбужденного состояния B^{10} с E 0,72 Мэв определялось путем измерения задержанных совпадений между нейтронами, испускаемыми в р-ции $Be^9(d, n)B^{10}$ (в этой р-ции при E_d 0,94 Мэв испускается 5 групп нейтронов различной энергии) и γ -квантами с E —0,72 Мэв, испускаемыми при переходе B^{10} из возбужденного в основное состояние. Для определения $T_{1/2}$ опытная кривая задержанных совпадений сравнивалась с теоретич. кривой задержанных совпадений, рассчитанной с учетом конечного времени пролета нейтронов различных групп от источника излучения до детекторов. Получено значение $T_{1/2} = (8 \pm 2) \cdot 10^{10}$ сек.

И. Лемберг

76216. Излучение Tb^{160} . Авотина М. П., Григорьев Е. П., Золотавин А. В., Крайчик Б. Докл. АН СССР, 1958, 119, № 6, 1127—1130

Изучался распад Tb^{160} , полученного путем облучения медленными нейтронами Tb_2O_3 . Изучен сплошной спектр, спектр электронов конверсии и спектр фотоэлектронов. Найдены коэф. конверсии для ряда переходов в Dy^{160} . Г. Соколик

76217. Время жизни первого ротационного состояния Gd^{156} . Натан (Lifetime of the first rotational state of Gd^{156} . Nathan Ove), Nucl. Phys., 1958, 5, № 2, 401—404 (англ.)

С помощью схемы быстро-медленных совпадений $T_{1/2}$ Gd^{156} из состояний с E 89 кэв найден равным $(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$ сек. На основании этого результата может быть вычислена приведенная вероятность перехода типа $E2$. Из резюме автора

76218. γ -Переходы при распаде La^{142} . Рюде, Херландер (Gamma transitions in the decay of La^{142} . Ryde Hans, Herlander Carl Johan), Arkiv fys., 1958, 13, № 2, 177—183 (англ.)

$T_{1/2}$ изотопов La^{141} и La^{142} найдены равными $3,76 \pm 0,10$ часа и 81 ± 3 мин. В случае La^{142} обнаружены γ -линии с E 0,63 и 0,87 Мэв, зарегистрированные ранее, а также 7 новых линий с E 1,0; 1,8; 2,0; 2,4; 2,9 и 3,4 Мэв. Измерения проведены с помощью сцинтилляционного спектрометра с кристаллом $NaJ(Tl)$ методом γ - γ совпадений. Предложена предварительная схема уровней Ce^{142} . Из резюме авторов

76219. β^+ -Распад основного состояния Al^{26} . Фишер, Хадли, Спире (The positron decay of the ground state of aluminium-26. Fisher P. S., Hadley D. W., Speers G.), Philos. Mag., 1958, 3, № 26, 163—169 (англ.)

Исследовалось долгоживущее основное состояние Al^{26} . Спектр γ -лучей измерялся сцинтилляционным спектрометром. $T_{1/2}$ определялся как по отношению кол-в Al^{26} и Al^{27} в источнике и скорости γ -распада, так и с помощью сравнения сечений β^+ -распада. $T_{1/2}$ найден равным $0,8 \cdot 10$ лет. Форма спектра позитронов характерна для уникальных, запрещенных во втором порядке переходов. Это указывает на то, что ядро Al^{26} из основного состояния (5^+) распадается в возбужденное состояние Mg^{26} . Описан процесс радиоим. выделения активного Al из мишени Mg . Приведена схема распада. Резюме авторов

76220. Возбуждение уровня с E 4,43 Мэв C^{12} протонами энергии порядка 100 Мэв, Бенуа, Марти, Мейер (L'excitation du niveau de 4,43 MeV du ^{12}C par des protons d'une centaine de MeV. Benoist P., Mm e, Marty C., Meyer P.), J. phys. et radium, 1958, 19, № 1, 11—12 (франц., рез. англ.)

Ранее измерялось дифференциальное сечение рассеяния протонов энергии порядка 100 Мэв на C^{12} с возбуждением уровня с E 4,4 Мэв, причем возбужденному уровню были приписаны спин и четность 2^+ . В настоящей работе дифференциальное сечение для неупруго-рассеянных протонов вычислено в борновском приближении и в приближении, учитывающем искажение рассеянных волн под влиянием оптич. потенциала. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами измерений рассеяния протонов на C^{12} . Г. Соколик

76221. Измерение ν (эфф.) и $\sigma_f + \sigma_c$ U^{235} и Pu^{239} для быстрых нейтронов. Андреев В. Н., Атомная энергия, 1958, 4, № 2, 185—186

Измерены ν (эфф.) и $\sigma_f + \sigma_c$ U^{235} и Pu^{239} для фото-нейтронов с E 24 кэв (источник $Sb-Be$), 240 кэв ($Na-D_2O$) и 880 кэв ($Na-Be$), причем эксперименты позволили исключить влияние упругого рассеяния

нейтронов в первом приближении. Неучтенное неупругое рассеяние фотонейтронов может изменить ν (эфф.) не более, чем на 5%. Результаты сведены в таблицу. А. Зими

76222. Поляризация нейтронов, рассеянных тяжелыми и промежуточными ядрами. Клемент, Боре-ли, Дарден, Хеберли, Штрибель (Polarization of neutrons scattered by intermediate and heavy nuclei. Clement J. D., Boreli F., Darden S. E., Haerberli W., Striebel H. R.), Nucl. Phys., 1958, 6, № 2, 177—187 (англ.)

Измерена поляризация нейтронов с E 380 и 980 кэв при рассеянии на ядрах. В качестве источника поляризованных нейтронов использовалась р-р-р $Li^7(p, n)Be^7$. Измерения проделаны с несколькими элементами с ат. весами от 55 до 238 при углах рассеяния 55° , 90° и 130° . За небольшими исключениями, наблюдаемые величины поляризации слабо зависят от ат. веса. В случае нейтронов с E 380 кэв проведено сравнение с теоретич. результатами, предсказываемыми на основе модели комплексной прямоугольной ямы с поверхностным спин-орбитальным взаимодействием. Теоретич. и эксперим. данные не согласуются, несмотря на использование нескольких наборов параметров ямы. Резюме авторов

См. также: Элементарные частицы, атомное ядро 76556. Ядерная аппаратура 77387, 77423. Радиоактивные изотопы 76589—76591

АТОМ

Редактор Н. М. Яшин

76223. Энергии литиеподобных ионов в приближении «открытых орбит». Берк, Маллиган (Orbital energies of lithium-like ions. Burke E. A., Mulligan J. F.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 5, 995—996 (англ.)

По методу, развитому ранее (РЖХим, 1958, 27553), авторы вычисляют энергии основных состояний Li -подобных ионов от Be^+ до F^{6+} с учетом корреляционных эффектов в одноэлектронном приближении. Сравнение показывает, что рассматриваемое приближение улучшает результаты по сравнению с методом Слейтера, однако улучшение становится несущественным с возрастанием атомного номера. А. Зими

76224. Неупругие столкновения при малых энергиях. Розен (Low-energy inelastic atomic collisions. Rosen Philip), Phys. Rev., 1958, 109, № 2, 348—350 (англ.)

При расчете амплитуды конечного состояния на основе теории возмущений, зависящих от времени, по

ур-нию $a_{ij}(t) = (1/i\hbar) \cdot \int_{-\infty}^t V_{ij}(t') \exp[i(E_j - E_i)t'/\hbar] dt'$

для медленных столкновений матричный элемент $V_{ij}(t)$ представляется в виде $V_{ij}(t) = V_{ij}(0) \exp(-i\alpha t)$, где $\alpha \ll \omega = (E_i - E_j)/\hbar$. На основе этого предположения получено сечение неупругого столкновения двух атомов, зависящее от энергии ионизации и ряда других параметров. Конкретные расчеты выполнены для столкновений $He-He$. При энергии относительного движения атомов 40 эв вычисленные сечения почти вдвое превосходят эксперим. данные; при 100 эв расчетные величины приближаются к наблюдаемым. А. Алмазов

76225. Абсолютные значения сил осцилляторов резонансных линий MgI , CaI , SrI на BaI . Островский Ю. И., Пенкин Н. П., Шабанова Л. Н., Докл. АН СССР, 1958, 120, № 1, 66—68

Новый метод, основанный на одновременном измерении полного поглощения и дисперсии, применен

для измерения абс. значений сил осцилляторов резонансных линий MgI , CaI , SrI и BaI . Проверка метода осуществлена на линии 4102 Å InI и привела к хорошим результатам. Получены следующие величины для чисел f : 2852 Å (MgI) $f = 1,2 \pm 0,3$; 4227 Å (CaI) $f = 1,3 \pm 0,2$; 4067 Å (SrI) $f = 1,5 \pm 0,2$; 5535 Å (BaI) $f = 1,7 \pm 0,2$. Метод применим для измерения чисел f линий большого числа элементов (в частности, трудноиспаряемых) и для определения эффективных сечений атомов и молекул для тушащих соударений. Н. Яшин

76226. Новые линии в спектре MoII . Громова И. И., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 5, 687—689

В вакуумной УФ-области обнаружено 22 линии MoII . Спектр Mo возбуждался в полом катоде, изготовленном из молибденовой жести, в атмосфере Ar . Обнаруженная группа линий возбуждалась только в атмосфере чистого Ar и исчезала в He или при наличии примесей H или N . Для полученных линий вычислены разности частот, среди которых много совпадений с термами. На основании полученных данных и сопоставления с мультиплетом CrII 9 линий было отнесено к мультиплету $^4F^o - ^6D$. Л. Коростылева

76227. Измерения относительных интенсивностей спектральных линий излучения водорода и гелия в канале искры. Цзуй-Фан, Крагс (Measurements of relative intensities of spectral lines in the emission from hydrogen and helium spark channels. Tsui-Fang, Craggs J. D.), J. Electron. and Control, 1958, 4, № 5, 385—408 (англ.)

Проведены измерения относительных интенсивностей линий излучения H и He (линии Бальмера) в канале искры в период до и во время послесвечения в атмосфере H , He и смеси газов He-H при нормальном давлении. Искровой разряд создавался прямоугольными импульсами тока длительностью 3,5, 0,8 или 0,5 мсек. при амплитуде 215 а. Результаты временной развертки представлены рядом графиков. Линии He показывают значительно большее послесвечение, чем линии Бальмера в водородной искре. Отношение интенсивностей J_α/J_β (как для H , так и He) равно 4 в начале периода послесвечения и достигает 5 и более в конце. Отношение J_β/J_γ равно $\sim 2,5$ (для H) и 3 (для He) вначале и далее медленно со временем уменьшается. Обсужден механизм возбуждения атомов в условиях эксперимента. Н. Яшин

76228. Ступенчатое возбуждение атомов ртути электронным ударом. Розгачев К. И., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 5, 549—554

Наблюдалось в чистом виде ступенчатое возбуждение атомов Hg электронным ударом в режиме электронной пушки. Изучалось влияние энергии электронов на интенсивность свечения. Произведена оценка сечения для перехода $6^3P_{0,1,2} \rightarrow 7^3S$. Резюме автора

76229. О методике измерения ширины контуров спектральных линий по картине, получаемой при помощи интерферометра Фабри — Перо. Нагибина И. М., Орлова С. А., Изв. высш. учебн. заведений. Приборостроение, 1958, № 1, 102—108

Описываются методы измерения контура спектральной линии по картине, полученной при помощи эталона Фабри — Перо. Из основного ур-ния для положения главных максимумов интерферометра получено выражение, учитывающее изменение дисперсии эталона в пределах одного порядка. Измерения проводятся на кольцах, близких к центру интерференционной картины. Описана конструкция спец. фильтра-насадки с двумя ступенями, которые делают изображение щели в продольном направлении пополам. Одна ступень фильтра прозрачная, вторая пропускает 50% света по отношению к первой. С помощью этой насад-

ки можно определять ширину контура спектральной линии без построения характеристик. кривой. Приведены результаты измерений ширины спектральных линий MgII и CaII в дуге переменного тока. Точность измерений оценивается в 4—5%. Ю. Донцов

76230. Оптическая детекция сверхтонкого расщепления Na^{23} в нулевом поле. Ардити, Карвер (Optical detection of zero-field hyperfine splitting of Na^{23} . Arditi M., Carver T. R.), Phys. Rev., 1958, 109, № 3, 1012—1013 (англ.)

С помощью оптич. детекции микроволновым методом измерено сверхтонкое расщепление основного состояния Na^{23} , которое равно $(1771,6262 \pm 0,0022H^2) \cdot 10^6 \pm 100$ гц. Исследовалось влияние постороннего газа (Ar и Ne) на положение резонансной частоты. Н. Яшин

76231. Спектры трех ярких протуберанцев. Смит (Spectra of three bright prominences. Smith Henry J.), Publ. Astron. Soc. Pacif., 1957, 69, № 410, 450—456 (англ.)

С помощью коронографа исследовано три ярких протуберанца и измерены длины волн (в области 4921—6701 Å) ряда спектральных эмиссионных линий. Дана оценка интенсивностей измеренных линий и произведена их идентификация. Н. Яшин

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы Д. А. Бочвар, А. А. Мальцев, Т. К. Ребане

76232. Плавающие волновые функции для H_2^+ и H_2 . Шалл, Эббинг (Floating wave functions for H_2^+ and H_2 . Shull Harrison, Ebbing Darrell D.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 5, 866—870 (англ.)

Исправляются неправильно указанные в литературе энергии и волновые функции для H_2^+ и H_2 с помощью плавающих функций. Авторы излагают результаты машинного расчета, произведенного обычными методами ВС, МО и методом ВС с учетом ионных структур с использованием плавающих водородоподобных 1s-функций. Вариационные параметры (Z — эффективный ядерный заряд, x — смещение центров АО по оси молекулы от ядер) определяются из условия минимума энергии. Результаты расчета довольно близки к результатам, полученным при $x = 0$. Это означает, что метод плавающих функций не представляет собой эффективного способа уточнения обычных квантовых мн. расчетов. А. Чистяков

76233. Некоторые замечания относительно теории возмущений. Грей (Some comments on perturbation theory. Gray B. F.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 732—733 (англ.)

Обсуждается обоснованность преобразования выражения для энергии возмущения второго порядка к сумме двух рядов, предложенного ранее (РЖХим, 1958, 35068). Отмечается, что обычно, когда возмущение v — неограниченная функция, такое представление необосновано. Для случая, когда v — четная, ограниченная функция, предлагается новая Φ -ла для полной энергии возмущения. И. Станкевич

76234. Объединение вариационного метода и теории возмущений. Шалл, Симпсон (Consolidated variation perturbation theory. Shull H., Simpson W. T.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 5, 925—928 (англ.)

Предлагается метод расчета энергии связанного состояния квантовой системы. Рассматривается ортонормированная последовательность базисных функций $\Phi_0, \Phi_1, \Phi_2, \dots$, из которых Φ_0 получена вариационным методом и является приближенной волновой функцией искомого состояния; среднее значение энергии для нее равно $f = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$ (H — оператор энергии

системы). Выведена точная ϕ -ла для разности R между точным значением энергии E и приближенным значением f . Предлагается метод приближенного расчета этой разности, аналогичный расчету во втором приближении теории возмущений. Вместо решения векового ур-ния, которое представляет основную трудность при вариационном расчете в высоком приближении, задача сводится к определению обратной матрицы. В качестве примера рассматривается расчет энергии основного состояния атома гелия, причем использовано 136 базисных функций. Результат $E = -2,9053310$ лежит заведомо ниже истинного значения $E = -2,9037$. Причины этого расхождения не указаны. Авторы предлагают описанный метод для расчета энергии молекул. Аналогичные методы были предложены ранее (Kohn W., J. Chem. Phys., 1949, 17, 670; Löwdin P. O., J. Chem. Phys., 1951, 19, 1396).

Ю. Демков

76235. Расчет молекулярных интегралов на цифровой вычислительной машине. Ротхан (Evaluation of molecular integrals by digital computer. Rothman C. C. J.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 5, 982—983 (англ.)

Обсуждается вопрос об использовании вычислительных машин в квантовой химии. Для некоторых вычислительных машин уже составлены программы для вычисления двухцентровых интегралов со слеятеровскими АО $1s$, $2s$ и $2p$. В качестве исходных данных нужно указать тип интеграла, квантовые числа, эффективный ядерный заряд и межъядерное расстояние R . Общее вычислительное время, нужное для подсчета всех интегралов с указанными АО для двухатомных молекул, составляет в случае одинаковых ядер 37 мин., а в случае неодинаковых ядер 100 мин. для каждого значения R . Составлена программа метода самосогласованных МО в приближении ЛКАО, использующая в качестве исходных данных мол. интегралы. Ведутся работы по составлению полностью автоматич. программы для этого метода с использованием, в качестве исходных данных, только квантовых чисел, эффективных ядерных зарядов, межъядерных расстояний и типа симметрии МО. Предполагается дальнейшая разработка программ для вычисления интегралов с высокими квантовыми числами, 3- и 4-центровых интегралов.

И. Станкевич

76236. Расчеты двух- и трехэлектронных ионов методом открытых оболочек. Херст, Грей Бригман, Матсен (Open shell calculations for the two- and three-electron ions. Hurst R. P., Gray J. D., Brigman G. H., Matsen F. A.), Molec. Phys., 1958, 1, № 2, 189—195 (англ. реф. франц., нем.)

Метод открытых оболочек (РЖХим, 1957, 47028) применен для расчета двух- и трехэлектронных ионов в изоэлектронных рядах $He-Ne^{8+}$ и $He-Ne^{7+}$. Полученные значения энергий в основном состоянии лучше согласуются с эксперим. значениями, чем в методе замкнутых оболочек. С увеличением Z расхождение с экспериментом растет. Предсказано небольшое положительное сродство He к электрону, подтвердившееся экспериментально.

В. Александрия

76237. Замечание о приближенном представлении двухцентровых обменных интегралов. Чавинский (Note on the approximation of two-center exchange integrals. Csavinszky P.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 5, 996—998 (англ.)

Обсуждается приближение двухцентровых обменных интегралов по ϕ -ле Маллика (Mulliken R. S., J. chim. phys., 1949, 46, 500) $L_{ABAB} = \iint [\phi_A(1)\phi_B(1)\phi_A(2)\phi_B(2)/r_{12}] dv_1 dv_2 \approx \frac{1}{2} I_{AB}^2 (L_{AAAA} + L_{AABB})$, где $\phi_A(1)$ — водородоподобная $1s$ -функция атома A с эффек-

тивным ядерным зарядом z , а I_{AB} — интеграл перекрывания. Вычисленные значения $I_{AB}^2 L_{AAAA}$, $I_{AB}^2 L_{AABB}$ при $z=1$ и межъядерных расстояниях 1—12 ат. ед. сравниваются с точными значениями L_{ABAB} (Sugiura Y., Z. Phys., 1927, 45, 484). Приближение $L_{ABAB} \approx I_{AB}^2 L_{AAAA}$ дает ошибку положительного знака; приближение $L_{ABAB} \approx I_{AB}^2 L_{AABB}$ дает ошибку отрицательного знака. По мнению автора, компенсация ошибок является причиной того, что ϕ -ла Маллика дает хорошее приближение для L_{ABAB} . И. Станкевич

76238. Об условиях сшивания функций в одномерной металлической модели молекулы. Боровинский Л. А., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 4, 526—528

Автор обращает внимание на то, что условия сшивания волновых функций в одномерной металлич. модели приводят в некоторых случаях к парадоксам. Напр., энергетич. спектр и волновые функции электрона, двигающегося по окружности с отрезком длиной l , не переходят при $l \rightarrow 0$ или $l \rightarrow \infty$ соответственно в спектр и волновые функции электрона на окружности или в одномерном прямоугольном потенциальном ящике. Другим примером служит металлич. модель молекулы бифенила в виде двух окружностей с перемычкой, согласно которой сопряжение бензольных колец в молекуле повышает энергию π -электронов. По мнению автора, упомянутые недостатки одномерной металлич. модели возникают в результате некритич. использования условий однозначности волновой функции в точках разветвления. Предлагается рассматривать предельный переход от двухмерной модели к одномерной путем бесконечного сужения потенциального ящика. Такое рассмотрение приводит в обсуждаемых примерах к волновым функциям, отличным от нуля либо только на окружности, либо только на отрезке (или перемычке). При этом в молекуле, состоящей из колец и линейных цепочек, сопряжение между π -электронами кольца и π -электронами цепочки должно быть слабым.

М. Адамов

76239. Характеристический показатель решения радиального волнового уравнения для потенциала Максвелла. Драуглис, Уайдом (Characteristic exponent for the radial wave equation with a Maxwellian potential. Drauglis E., Widom B.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 309—310 (англ.)

На счетной машине методом последовательных приближений найдены собственные значения ν матрицы Хилла, представляющие собой характеристич. показатели степени ν решений радиального ур-ния Шредингера для максвелловского потенциала при $r \rightarrow 0$. Значения ν табулированы в интервале $0 \leq l \leq 5$ и $1 \leq h \leq 40$ (l — момент кол-ва движения, h^2 — отношение радиуса действия максвелловского потенциала к длине волны падающей частицы).

Е. Никитин

76240. Релаксация привязанного осциллятора. (Relaxation of the string oscillator. Widom B.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 5, 918—925 (англ.)

Чтобы выяснить влияние повторных столкновений на время релаксации колебательной энергии, колебание 2-атомной молекулы моделируется движением массы m , привязанной нерастяжимой нитью к фиксированному положению равновесия. При столкновении с налетающей молекулой возможно однократное или двухкратное соударение. Последнее возникает в случае, когда осциллятор (после первого столкновения) нагоняет налетающую молекулу. Показано, что в результате повторных столкновений суммарная вероятность возбуждения может быть малой, хотя каждое столкновение происходит в сильно неадиабатич. усло-

влиях. Кинетич. ур-ние для привязанного осциллятора в тепловой ванне решено точно. Установлено, что отклонение от равновесного распределения убывает со временем не экспоненциально, а обратно пропорционально некоторой степени t .

Е. Никитин

76241. Ядерная квадрупольная связь в молекуле Li_2 .

Маннари, Араи (Nuclear quadrupole coupling in the Li_2 molecule. Mannari Isao, Arai Tadashi), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 1, 28—31 (англ.)

С помощью электронной волновой функции молекулы Li_2 , найденной в работе Араи и Сакамото (РЖХим, 1958, 56369), вычисляется градиент электр. поля q в месте расположения ядра Li . Вычисленное при $R = 4.93$ ат. ед. (что несколько отличается от равновесного межъядерного расстояния $R = 5.05$ ат. ед.) значение градиента электр. поля составляет $q = -0.0064$ ат. ед. Так как эксперим. значение константы ядерной квадрупольной связи в молекуле Li_2 положительно, то результаты расчета указывают на отрицательный квадрупольный момент ядра Li^7 . Последний факт согласуется с предсказаниями оболочечной модели ядра. Сопоставляются теоретич. значения q , вычисленные разными авторами с помощью различных приближенных волновых функций молекулы Li_2 . Наблюдается сильная зависимость величины (и даже знака) q от выбора приближенной волновой функции. Тем не менее авторы считают приближенную волновую функцию Араи и Сакамото достаточно точной для данной цели.

Т. Ребане

76242. Метод ассоциированных атомов. Прейсс (Die Methode der Atomassoziationen. Preuss H.), Z. Naturforsch., 1958, 13a, № 5, 364—385 (нем.)

Подробно рассматриваются полуматричные методы Моффита (Moffitt W., Proc. Roy. Soc., 1951, A210, 245) и Бингеля (РЖХим, 1957, 65459). Для улучшения и развития обоих методов предлагается метод ассоциированных атомов (МАО). В этом методе волновая функция (ВФ) молекулы, содержащей N атомов, строится из ВФ гипотетич. систем, в которых все или некоторые атомы объединены в один локализованный в центре тяжести заряда атомов и имеющий заряд, равный сумме зарядов их ядер. Гипотетич. системы с соответствующими им электронными структурами называются ассоциациями атомов. Достоинство МАО заключается в том, что в нем используются ВФ, включающие в себя в качестве частных случаев ВФ методов Моффита и Бингеля случаи, соответствующие полному объединению (Бингель) и полному разделению всех атомов (Моффит). ВФ молекулы строятся при помощи процедуры, аналогичной применяемой в указанных методах. На ВФ молекулы накладываются условия: 1. При $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$ или $R_{\lambda\mu} \rightarrow \infty$ для всех λ и μ , где $R_{\lambda\mu}$ — расстояние между ядрами λ -го и μ -го атомов, метод переходит соответственно в метод Бингеля или Моффита. 2. При $R_{\lambda\mu} \rightarrow \infty$, где $\mu = 1, 2, \dots, N$, а λ_0 относится к определенному атому, ВФ (до антисимметризации) должна быть произведением функции λ_0 -го атома на ВФ молекулы с числом атомов $(N-1)$. 3. При $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$ все ассоциации атомов, в которых атомы λ_0 и μ_0 разделены, исчезают. МАО подробно иллюстрируется на примере 3—4-атомных систем; дается расчет энергии основного состояния для H_2 и H_2^+ . Обсуждаются возможности практич. применения метода к расчету сложных молекул. В заключение предлагается распространить метод на изучение р-ций типа $c + ba \rightleftharpoons ca + a$ и $ab + cd \rightleftharpoons ac + bd$.

Е. Пшеничных

76243. Решение уравнения Шредингера с потенциалом Ван-дер-Ваальса. Бончинский, Бердовский, Ленговский (Solution of the Schrödinger equation for the Van der Waals potential. Baczynski A., Berdowski W., Lęowski S.), Bull. Acad. polon. sci. sér. sci. math., astron. et phys., 1958, 6, № 2, 119—125, IX (англ.; реж. русск.)

С помощью усовершенствованного авторами магнитного прибора решено ур-ние Шредингера с потенциалом Ван-дер-Ваальса $V(r) = C_2 r^{-8} - C_1 r^{-6}$ для случая взаимодействия атомов ртути и аргона. Постоянная C_1 теоретически вычислена ранее (Kuhn H., Proc. Phys. Soc., 1937, A158, 212); постоянная C_2 рассчитана в предположении, что потенциальная кривая имеет минимум при $r = 3\text{А}$. С помощью прибора найдены первые 5 колебательных уровней энергии и графики соответствующих им собственных функций. Функции проинтегрированы и проверена их ортогональность. Принцип работы прибора основан на аналогии между одномерным ур-нием Шредингера для стационарных состояний и ур-нием малых колебаний магнитной стрелки в переменном магнитном поле. А. Чистяков

76244. Расчет изменений энергии и волновых функций π -электронов этилена при смещениях ядер. Лир (Calculation of the variation of the π -electronic energy and wave functions of ethylene under nuclear displacements. Liehr Andrew D.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 12, 1533—1537 (англ.)

По методу МО ЛКАО производится приближенный расчет изменений энергии и волновых функций π -электронов этилена при смещениях ядер углерода в основном электронном состоянии. Расчет дает результаты, близкие к результатам строгого (в рамках метода МО ЛКАО) расчета.

Т. Ребане

76245. Роль атомных валентных состояний в расчетах молекулярной энергии. Херли (Role of atomic valence states in molecular energy calculations. Hurley A. C.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 532—542 (англ.)

Обсуждается происхождение ошибок при оценках полной энергии E_R молекулы по ф-лам: $E_R = W_A - B_A$ (1) и $B_A = \tilde{W}_A - \tilde{E}_R$ (2), где W_A — эксперим. значения энергии изолированных атомов (ионов) в основном состоянии A ; B_A — энергия связи; \tilde{W}_A и \tilde{E}_R — приближенные значения энергий, которые находятся при вариационном расчете с волновыми функциями, представленными в виде линейных комбинаций антисимметризованных произведений приближенных функций атомных состояний («составные» функции Моффита). При вычислениях \tilde{E}_R для всех составных функций используется один и тот же набор значений параметров, входящих в атомные орбиты. Отмечается, что указанное приближение ведет к большим ошибкам, когда состояние электронов в молекуле заметно отличается от состояний в продуктах диссоциации (в случае молекулы HF при использовании чисто ионной составной функции для продуктов диссоциации вычисляемое значение энергии \tilde{E}_R оказывается в лучшем согласии с экспериментом, чем значение \tilde{E}_R , вычисленное при дополнительном включении составной функции, представляющей ковалентную структуру $\text{H}-\text{F}$). Для улучшения результатов расчета энергии E_R предлагается вместо (1) использовать ур-ние $E_R = W_V - B_V$, где B_V вычисляется как энергия связи молекулы по отношению к некоторому обобщенному валентному состоянию V продуктов диссоциации $B_V = \tilde{W}_V - \tilde{E}_R$; W_V — энергия состояния V , определяемая экспериментально из атомных спектральных данных. Такой способ расчета оказывается полностью эквивалентным методу атомов в молекулах с поправкой на внутриатомную корреляцию электронов (РЖХим, 1956, 49809). Метод демонстрируется на примерах расчетов основного состояния молекул LiH , BH .

а также расчета уровней энергии бензола (в обычном π -электронном приближении). Учет внутриатомной корреляции электронов приводит к значительному улучшению расчетов. М. Адамов

76246. Принципы минимального изгибания локализованных и делокализованных орбит: барьер в этане и родственные эффекты. Эйринг, Стюарт, Смит (Principle of minimum bending of localized and delocalized orbitals: ethane barrier and related effects. Eyring Henry, Stewart George H., Smith Richard P.), Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1958, 44, № 3, 259—260 (англ.)

Авторы полагают, что, помимо уменьшения кинетич. энергии ($K\bar{E}$) электрона за счет движения в поле нескольких ядер, имеется тенденция к уменьшению $K\bar{E}$ за счет отказа от изгибания орбит. В одномерном методе электронного газа в выражении для $K\bar{E}$ рассматривается только одна вторая производная в гамилтониане, тогда как имеются еще две вторых производных, которые минимальны при наименьшем изгибании орбит. Делокализация электронов в этане в поле ядер $H-C-C-H$ зависит не только от длины, но и от формы «пути» электрона и она особенно облегчена и, следовательно, $K\bar{E}$ понижена при *транс*-конфигурации. Наличие барьера внутреннего вращения обусловлено повышением $K\bar{E}$ при менее благоприятных конфигурациях. Аналогично объясняется явление *транс*-вращения И. И. Черняева. По мнению авторов, при отрыве, напр., группы OH от $Pt(NH_3)_2(OH)_2$, в образовавшуюся «дырку» «переливается» электронная плотность, рассматриваемая как жидкость. При этом, «переливание» в *транс*-положение требует меньшего искривления орбиты, чем в *цис*-положение, чем и объясняется легкий отрыв группы в *транс*-положении: активный комплекс сольволиза при *транс*-элиминации стабильнее, чем при *цис*-элиминации. М. Дяткина

76247. Расчеты потенциалов ионизации и энергий сродства к электрону некоторых ароматических углеводородов с помощью антисимметризованных орбит Хюккеля. Хеджес, Матсен (Antisymmetrized Hückel orbital calculations of ionization potentials and electron affinities of some aromatic hydrocarbons. Hedges R. M., Matsen F. A.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 5, 950—953 (англ.)

При расчетах потенциалов ионизации I и энергий сродства к электрону A 23 ароматич. углеводородов с конденсированными ядрами используются ф-лы полумпирич. метода АСМО, в которых вместо самосогласованных орбитальных коэф. берутся коэф. при АО в МО Хюккеля. Неортогональностью АО пренебрегают. Значение члена $U_{\mu\mu} + 1/2\gamma_{\mu\mu} = -3,87$ эв, входящего в выражения для I и A ($U_{\mu\mu}$ — энергия π -электрона в поле атомного остова μ , $\gamma_{\mu\mu}$ — кулоновская энергия взаимодействия электронов у атома μ), оценивается из эксперим. энергии ионизации нафталина. Для сравнения расчеты выполняются также по простому методу ЛКАО при $\alpha = -4,39$ эв, $\beta = -6,04$ эв. Расчеты по обоим методам показывают близкое согласие результатов (среднее значение расхождения результатов 0,35 эв). Вычисляемые I удовлетворительно согласуются с приближенными значениями, которые находятся из полученной в теории Хюккеля линейной зависимости I от частоты длинноволнового перехода, и с имеющимися эксперим. данными. Рассчитанные значения A вместе с полярографич. потенциалами восстановления используются для оценок энергии сольватации ΔE (сольв.) мол. ионов. Сопоставляются значения ΔE (сольв.), найденные различными приближенными способами. За редким исключением ΔE (сольв.) убывает с увеличением числа ароматич. ядер. М. Адамов

76248. Исследование электронной структуры радикала OH с учетом взаимодействия конфигураций методами атомных и молекулярных орбит. Фриман (Configuration interaction study of the electronic structure of the OH radical by the atomic and molecular orbital methods. Freeman A. J.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 230—234 (англ.)

Выполнены квантовомеханич. расчеты полной энергии и энергии диссоциации радикала OH при помощи методов атомных (АО) и молекулярных (МО) орбит с учетом взаимодействия конфигураций. В методе АО использовались атомные функции Хартри-Фока, в методе МО — самосогласованные линейные комбинации этих функций, полученные по способу Рутаана (Roothaan C. C. J., Revs Mod. Phys., 1951, 23, 69). Значение полной энергии OH , полученное по методу АО, хорошо согласуется с экспериментальным. При включении в расчет взаимодействия конфигураций учет неортогональности функций производился при помощи формализма Лёвдина (РЖХим, 1956, 18456). Вычисленная по методу АО с учетом 10 конфигураций энергия диссоциации OH составляет $\sim 22\%$ эксперим. значения, а расчет по методу МО без учета взаимодействия конфигураций дает для энергии диссоциации OH величину, составляющую $\sim 21\%$ от эксперим. значения. При учете взаимодействия конфигураций результат улучшается на 0,4 эв и достигает $\sim 30\%$ от эксперим. значения. Хотя обе системы функций приводят к примерно одинаковым результатам, ортогональные функции Рутаана в пользовании более удобны. Для дальнейшего улучшения результатов необходимо учесть атомные орбиты, соответствующие более высоким значениям орбитального момента. В. А.

76249. Ультрафиолетовые спектры поглощения и электронная структура комплексов металлов. II. Цианидные комплексы. Кида, Фудзита, Накамото, Цутида (Ultraviolet absorption spectra and the electronic structure of metallic complexes. II. Cyanide complexes. Kida Sigeo, Fujita Junnosuke, Nakamoto Kazuo, Tsuchida Ryutaro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1958, 31, № 1, 79—87 (англ.)

Методом МО ЛКАО произведен расчет энергетич. уровней $Cr(CN)_6^{3-}$ (I), $Co(CN)_6^{3-}$ (II), $Ni(CN)_4^{2-}$ (III), $Cu(CN)_4^{3-}$ (IV), *транс*- $Co(En)_3(CN)_2^+$ (V) и $Co(NH_3)_6^{2+}$ (VI). Интегралы H_{ii} для центрального атома и лигандов приняты равными потенциалам ионизации с учетом заданного распределения зарядов, которое было впоследствии определено из расчета до самосогласования, интегралы H_{ij} приняты равными $H_{ij} = FS_{ij}(H_{ii} + H_{jj})/2$ с $F = 1,67$ для H_{ss} и 2,0 для H_{pp} . Рассмотрена симметрия АО металла и σ - и π -орбит атомов C и N для групп симметрии O_h , D_{4h} в случае III и V и T_d (IV) и составлены линейные комбинации орбит CN и π -орбит C и N. Получены диаграммы уровней энергии всех рассмотренных комплексов, на основании которых приводятся диамагнетизм II—VI и наличие 3 несвязанных электронов у I, а также пониженная устойчивость $Co(CN)_6^{4-}$ по сравнению с II, а также IV по сравнению с III. Дана новая интерпретация полос поглощения II с отнесением полос 32 500 и 39 000 cm^{-1} к переходу $f_{2g} \rightarrow e_g$ (1-я и 2-я полосы), а полосы 24 000 cm^{-1} к переходу синглет-триплет. В I 1-й и 2-й полосам ($f_{2g} \rightarrow e_g$) соответствуют полосы 26 300 и 32 200 cm^{-1} . У III 1-й полосой является 31 700 cm^{-1} (2-я полоса не наблюдается), а полосы 35 100 и 37 500 cm^{-1} отнесены к переходам $e_g \rightarrow a_{2u}$. Получены спектры II, III и V. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 38611. М. Дяткина

76250. Силы в молекулярных соединениях, связанные с переносом заряда. I. Длинная цепная молекула. Аоно. II. Кристаллы бензола. Тиба Икко, Аоно Сигэюки, Буссейрон кэнкю, 1957, 2, № 110, 42—50, № 5, 643—649 (японск.)

I. По методу МО ЛКАО рассчитаны силы взаимодействия линейных сопряженных молекул, обусловленные переносом π -электрона. На небольших расстояниях (~ 4 А) эти силы составляют $\sim 1/3$ от дисперсионных сил. Они сильно зависят от взаимной ориентации молекул и быстро убывают с ростом расстояния. Т. Р.

II. Методом МО рассчитана энергия парного взаимодействия молекул бензола. Учитывались волновые функции ионных структур, возникающих при переходе одного электрона молекулы А с одной из заполненных орбит на одну из свободных орбит молекулы В. Энергия притяжения двух молекул бензола, расположенных в параллельных плоскостях, расстояние между которыми 3,5 А, зависит от относительного сдвига молекул А и В и равна 0,00632 ($1/2, 1/2$), 0,0276 ($3/2, 1/2$), 0,0945 ($5/2, 1/2$), 0,0276 (1,1), 0,0946 (2,1), 0,172 (3,1), 0,0624 ($3/2, 3/2$), 0,156 ($5/2, 3/2$), 0,0961 (2,2) ккал/моль. В скобках указаны координаты центра молекулы В, координатная система (xy) лежит в плоскости молекулы А, масштабы осей x и y , проходящих соответственно параллельно и перпендикулярно связи C_1-C_2 , соответственно равны $1/2$ и $\sqrt{3}/2$ длины связи $C-C$.

Е. Никитин

76251. Влияние потенциала кристаллического поля на межкатионные расстояния в солях двухзарядных ионов группы железа. Хаш, Прайс (Influence of the crystal-field potential on interionic separation in salts of divalent iron-group ions. Hush N. S., Pryce M. H. L.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 244—249 (англ.)

Наблюдающийся аномальный ход межкатионных расстояний в кристаллах солей элементов переходных групп в зависимости от атомного номера объясняется наличием дополнительного стабилизирующего потенциала, обусловленного расщеплением низших термов свободного иона в кристаллич. поле. Авторы предприняли попытку расчета обусловленного этим эффектом уменьшения (δr_e) межкатионных расстояний в солях двухвалентных ионов группы железа, пользуясь для определения дополнительного стабилизирующего потенциала выражением $U_{CF}/N = -c/r_e^5 = -\xi(\alpha)e^2\langle r^4 \rangle / 6r_e^5$, где $\xi(\alpha)$ — численный фактор, зависящий от числа электронов в d -оболочке, и $\langle r^4 \rangle$ — радиус $3d$ -оболочки, и выражением $F(r) = -Ae^2e^2/r + B/r^n$ для определения потенциальной энергии ионов в решетке (группа симметрии окружения M^{2+} в решетке Oh^5).

Здесь A , B и n — постоянные, α — валентность аниона. Вычисленные значения δr_e согласуются с экспериментом в пределах $\pm 0,01$ А (за исключением кристалла VO, где расхождение составляет 0,07 А). Уточнение расчета путем добавления второго члена в разложение энергии кристалла по δr_e позволяет уменьшить это расхождение до 0,04 А. Описанный метод расчета применен также для вычисления δr_e в кристаллах, где симметрия окружения иона M^{2+} ниже Oh . Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными.

В. Александия

76252. Свойства симметрии и эффекты связи. Рух (Symmetrieverhältnisse und Bindungerscheinungen. Ruch E.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 8, 913—923 (нем.)

Излагаются общие принципы симметрии и их приложение к квантово-механич. системам: понятие операции симметрии, представление группы симметрии матрицами линейных преобразований, связь вырождения уровней энергии с неприводимыми представле-

ниями группы симметрии соответствующей квантово-механич. системы, влияние внешнего поля на вырождение, эффект Яна — Теллера. На примере хромгексакарбонила показывается, как можно использовать симметрию для качеств. трактовки связи. Дается анализ симметрии электронных орбит в соединениях типа $M(C_nH_n)_2$ (M — металл). Отмечается, что среди этих соединений особенно стабильными должны быть те, у которых циклы в поле центрального атома имеют симметрию правильного треугольника. Эта гипотеза применяется к дибензолхром. Предполагается, что бензолные кольца слегка деформируются так, что их группа симметрии становится группой правильного треугольника. Это может происходить либо за счет изменения расстояний между ядрами соседних атомов С с сохранением углов (аналогично одной из структур Кекуле), либо при изменении углов с сохранением расстояний между соседними ядрами. Автор считает, что вероятнее последний случай.

И. Станкевич

76253. Электронная структура метильного радикала: влияние $3s$ -орбиты атома углерода. Хигучи (Electronic structures of the methyl radical: effect of $3s$ atomic orbital of carbon. Higuchi Jiro), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 527—531 (англ.)

С целью оценки влияния $3s$ -орбиты атома углерода на качество МО, вычисляемых по методу ЛКАО с самосоогласованием, производится соответствующий расчет для основного состояния метильного радикала. Для радикала CH_3 принята форма правильного треугольника с расстоянием $C-H$, равным 1,124 А. Используются приближенные самосоогласованные орбиты $1s$, $2s$, $2p\sigma$, $2p\pi$ атома углерода и $1s$ -орбита атома водорода. $3s$ -орбита углерода представлена в виде линейной комбинации простых слейтеровских функций $1s$, $2s$ и $3s$, причем коэф. δ в показателе слейтеровской функции $3s$ находится из условия минимума энергии валентного состояния V_4 ($1s^2, 2s, 2p\pi, 2p\sigma, 3s$). Оптимальное значение δ равно 0,6734 (вместо значения 0,4833, определяемого согласно полуэмпирич. правилу Слейтера). Явно учитываются все интегралы взаимодействия электронов. Из сопоставления результатов двух вариантов расчета следует, что форма МО, занятых в основном состоянии, лишь в малой степени изменяется при включении $3s$ АО. Напротив, для низшей незанятой МО основного состояния вклад $3s$ -орбиты очень велик. Последний результат показывает, что применявшаяся ранее аппроксимация низшей незанятой МО в CH_4 , NH_3 и других гидридах $3s$ -орбитой центрального атома более обоснована, чем использование разрыхляющей МО ЛКАО, построенной из орбит валентной оболочки. Теоретич. значения энергии диссоциации основного состояния CH_3 по отношению к системе $C(^3P) + 3H(^2S)$ составляют 11,67 и 11,78 эв (последнее значение в расчете с включением $3s$ АО). Согласие вычисленных энергий низших электронных переходов с наблюдаемыми оказывается удивительно точным, особенно при расчете с включением $3s$ АО. Указывается на возможность ощутимых вкладов в МО других возбужденных орбит атомов С и Н.

М. Адамов

76254. Волновые функции молекулы метана. Миллс (Wave functions for the methane molecule. Mills I an M.), Molec. Phys., 1958, 1, № 2, 99—106 (англ.; рез. франц., нем.)

Производится расчет основного электронного состояния молекулы метана для равновесной конфигурации ядер. Потенциал, создаваемый протонами, разлагается в ряд по сферич. функциям, отнесенным к ядру углерода. Сначала учитывается лишь главный член разложения (s -гармоника). Такое приближение соответствует равномерному распределению заряда протонов

по поверхности сферы радиуса $R_0 = 2$ ат. ед. В сферич. модели полная волновая функция ψ_0 электронов вычисляется по методу Хартри-Фока. Затем рассматривается влияние следующего ненулевого члена в разложении (f -гармоники), передающего тетраэдрич. симметрию потенциала. При этом приближенная волновая функция берется в виде $\psi = (a + bq)\psi_0$, где q — поправочная функция, учитывающая влияние f -гармоники как возмущения, a и b — варьируемые параметры, оптимальные значения которых равны $a = 0,985$, $b = 0,411$. В случае сферич. модели расхождение вычисленной полной энергии ($E = -39,38$ ат. ед.) с опытом ($E = -40,71$) составляет $\sim 3\%$. Учет f -гармоники уменьшает расхождение вдвое и, что особенно важно, приводит к значительному сгущению электронной плотности вблизи протонов. М. Адамов

76255. Связь между «регулярной» структурой и структурой Кекуле для бензола. Эрл (Relation between the «regular» and Kekulé structures for benzene. Earl J. C.), Tetrahedron, 1958, 2, № 3—4, 355—356 (англ.)

Обсуждается гипотетич. равновесное расположение ядер в молекуле бензола для электронной волновой функции, соответствующей структуре Кекуле.

76256. Электроотрицательность углерода, кремния, германия, олова и свинца. Олред, Рохов (Electronegativities of carbon, silicon, germanium, tin and lead. Allred A. L., Rochow E. G.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 5, № 4, 269—288 (англ.)

Различными методами определена электроотрицательность χ C, Si, Ge, Sn, Pb в валентном состоянии sp^3 . 1. В соответствии с предложенной авторами шкалой χ (РЖХим, 1958, 45623) величины χ для C, Si, Ge, Sn соответственно равны 2,5; 1,74; 2,02; 1,72. 2. В предположении, что хим. сдвиг протона в спектре ядерного магнитного резонанса связи $M-C-H$ ($M = C, Si$ и т. д.) пропорционален χ элемента M , вычисленные величины χ из спектров магнитного резонанса в-в $M(CH_3)_4$. При этом для величин $\chi(C)$ и $\chi(Si)$, определяющих линейную зависимость χ от хим. сдвига, принимались значения 2,60 и 1,90. Экстраполированные величины: $\chi(Ge) = 2,00$, $\chi(Sn) = 1,93$, $\chi(Pb) = 2,45$. 3. Данные Горди (РЖХим, 1956, 38721) по ядерному квадрупольному резонансу дают $\chi(C) = 2,45$, $\chi(Si) = 1,99$, $\chi(Ge) = 2,03$, $\chi(Sn) = 1,92$. Приблизительно такие же значения удовлетворяют линейному соотношению, связывающему квадрупольное расщепление в спектре ядерного квадрупольного резонанса галогенов в соединениях типа MX_4 и MN_3X ($X = Cl, I$) с относительной χ атомов M и X . 4. Рассчитаны χ по Паулингу на основании термодим. данных. При этом χ H, F, Cl, Br, I принималась равной 2,2; 3,9; 3,15; 2,95 и 2,65 соответственно. Средние величины χ для C, Si, Ge, Sn равны соответственно 2,60; 1,89; 1,99; 1,96. 5. В соответствии со шкалой χ Горди (Gordy W., Phys. Rev., 1946, 69, 604) $\chi = 0,31(n+1)/r + 0,5$ (n — число валентных электронов, r — ковалентный радиус), что для C, Si, Ge, Sn дает χ , равную соответственно 2,52; 1,82; 1,77; 1,61. Рассчитанные на основании соотношения Горди $\chi = -0,44\Phi - 0,15$ (Φ — работа выхода электрона из металла) χ для Si, Ge, Sn (серое олово и белое олово), Pb равны 1,65; 1,86; 1,78 и 1,86; 1,62. 6. Отношение стабильности Сандерсона приводит к следующим величинам χ для C, Si, Ge, Sn, Pb: 2,47; 1,74; 2,31; 2,03; 2,37. 7. Относительные величины χ элементов C — Pb находятся в качестве согласии с хим. активностью C — Pb в р-циях окисления и гидролиза. Из их анализа следует, что $\chi(C) > \chi(Ge) > \chi(Si) \approx \chi(Sn)$, тогда как шкала Паулинга дает $\chi(C) > \chi(Si) > \chi(Ge) \approx \chi(Sn)$.

Е. Никитин

76257. Электронные уровни энергии полиеновых цепочек. Фудзинэга, Хасино (Electronic energy levels of polyenes chains. Huzinaga Sigeru, Hasingo Tasuke), Progr. Theoret. Phys., 1957, 18, № 6, 649—660 (англ.)

По методу линейных комбинаций π -орбит объединенных атомов, предложенному Брауном и Матсенон (РЖХим, 1954, 1774), исследуется зависимость положения длинноволнового максимума поглощения полиеновой цепочки C_NH_{N+2} (N — четно) с неполностью выравненными связями от длины цепочки. Принимается, что объединенные атомы (ОА) локализованы на серединах связей СС. ОА, локализованные на соседних связях, характеризуются различными значениями кулоновских интегралов ($\alpha = \alpha_0 - \epsilon$) и ($\alpha' = \alpha_0 + \epsilon$). Для резонансных интегралов β между соседними ОА приняты одинаковые значения. На основе орбит ОА обычным способом составляется вековое ур-ние, отличающееся от соответствующего ур-ния метода ЛКАО для цепочки с полностью выравненными связями тем, что элементы на главной диагонали принимают поочередно значения $\alpha - E$ и $\alpha' - E$ (вместо $\alpha_0 - E$ в методе ЛКАО). Описан метод нахождения аналитич. решения такого векового ур-ния. Для первого длинноволнового перехода получена ф-ла (в А) $\lambda = 12398/(A + \sqrt{A^2 + B^2 \sin^2 \pi/N})$ (1), где $A = 1/2(\epsilon + \epsilon')$ и $B = 2\beta$. При неограниченном увеличении длины полиеновой цепочки ($N \rightarrow \infty$) длина волны поглощения стремится к конечному пределу $\lambda_{N \rightarrow \infty} = 6199/A$. (Подобная «сходимость» максимумов поглощения обнаруживается на опыте для полиенов и несимметричных цианиновых красителей). Если эмпирич. параметрам A и B придать значения $A = 1,13$ эв, $B = 48$ эв, то длины волн, найденные по ф-ле (1), оказываются в таком же хорошем согласии с эксперим. данными, как и значения, рассчитанные по ф-ле Куна (Kuhn H., J. Chem. Phys., 1949, 17, 1198). Грубое приближенная оценка ϵ и ϵ' по методу ОА приводит к значению A , близкому к приведенному выше эмпирическому. Обсуждаются также другие способы учета альтернирования длин связей в квантово-хим. расчетах.

М. Адамов

76258. Электронные заряды связей в этилене, аллене и бензоле. Быков Г. В., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 2, 235—236

На основе зависимости между электронными зарядами связей $C-C$ и $C-H$ углеводородов C_nH_m и их тепловой распада на элементы, а также ур-ния $\nu_{CH}^{1,4} = 3,553 \cdot 10^4 A_{CH}^{\pi\pi}$, где ν — частота симм. кол. связи $C-H$, а $A_{CH}^{\pi\pi}$ — полный электронный заряд связи $C-H$ ($A_{CH}^{\pi\pi} = A_{CH}^{\sigma} + A_{CH}^{\pi}$), рассчитаны σ - и π -электронные заряды в этилене, аллене и бензоле. Для проверки использовано ур-ние автора для определения длины связи $C-C$ $l_{CC} = 1,542 - 0,149 A_{CC}^{\pi\pi}$, приводящее к удовлетворительному согласию с эксперим. данными.

Е. Шусторович

76259. Вычисление энергии активации некоторых простых реакций. I. Реакция орто-парадородо. Липпинкотт, Лейфер (Calculation of the energy of activation for some simple reactions. I. Ortho-para hydrogen reaction. Lippincott E. R., Leifer A.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 5, 769—774 (англ.)

На упрощенной модели рассмотрена р-ция орто-парадородного обмена. Потенциальное поле ядер аппроксимируется суммой трех δ -функций. Поверхность потенциальной энергии найдена в аналитич. виде. Метод вычисления энергии активации и координаты

перевала может быть обобщен и на более сложный случай, когда вся поверхность энергии трех взаимодействующих атомов не может быть построена. Вычисленная энергия активации равна 8,5 ккал/моль (эксперим. 6—9 ккал/моль). Теория предсказывает существование стабильного (энергия связи ~1 ккал/моль) асимметричного комплекса H_3 , который в принципе мог бы быть обнаружен по ИК-спектру поглощения замороженной смеси $H + H_2$. Е. Никитин

76260. Электронные заряды связей и химические свойства молекул. I. Энергии активации реакций замещения у насыщенного атома углерода. Быков Г. В., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 584—588

Положение о том, что энергия активации и скорость замещения по данной связи зависят от электронного заряда (ЗЗ) связи, используется при рассмотрении реакций замещения σ -связей, идущих по электрофильному (I), радикальному (II) и нуклеофильному механизму (III). Сопоставление вычисленных значений ЗЗ σ -связей с литературными данными по энергиям активации показало, что при прочих равных условиях последние в случаях I, II тем больше, чем больше ЗЗ σ -связи. Для случая III имеет место обратная зависимость.

В. Александрия
76261. Соотношения между порядком связи, силовой постоянной и длиной связи для связей C—C и C—N в сопряженных молекулах. Анно, Ито, Симата, Садо, Мицусима (Delations among bond order, force constant and bond length for the C—C and the C—N bond in conjugated molecules. Anno Tosinobu, Ito Mitsuo, Shimada Ryoichi, Sado Akira, Mizushima Wataru), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 6, 638—647 (англ.)

Приводится подробный вывод соотношения между длиной и порядком связи в сопряженной системе, отнесенного к двум произвольным эталонным связям (ЭС), а также вывод соотношения между длиной и силовой постоянной связи. Обсуждается выбор входящих в указанные соотношения параметров для случая связей C—C (ЭС — этан и этилен) и C—N (ЭС — метиламин и синильная к-та). Теоретич. кривые хорошо согласуются с эксперим. данными как для связей C—C, так и для C—N. Рассчитываются необходимые для сравнения с экспериментом порядки связей C—N в ряде сопряженных систем.

Н. Гамбарян
76262. О влиянии соседних атомных групп на прочность связи. Сабо (Über die Beeinflussung der Stärke einer Bindung durch benachbarte Atomgruppen. Szabó Z. G.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 8, 1083—1087. Diskuss., 1087 (нем.)

Рассматривается влияние атомов и атомных групп, связанных с двумя атомами, на связь между ними. Предполагается, что атомы или атомные группы изменяют энергию диссоциации исследуемых связей на определенную величину, не зависящую от влияния других атомов или групп. Определены инкременты влияния для 28 атомов и атомных групп. Расчеты энергий диссоциации для связей C—C, C—H, C—O, C—N, C—Cl, C—Br, C—J, S—H, S—S, O—O, C—S в 64 органич. соединениях приводят к результатам, удовлетворительно согласующимся с литературными данными.

В. Корякин
76263. Кратные связи в соединениях фосфора. Джаффе (Multiple bonding in phosphorus compounds. Joffé H. N.), J. Inorg. und Nucl. Chem., 1957, 4, № 5-6, 372—373 (англ.)

Показано, что фосфор с координационными числами 3, 5 и 6 образует простые связи, а с координационными числами 1 и 4 — мультишлетные, что может быть объяснено на основе теоретич. работ автора.

Е. Попов

76264. Физический смысл постоянных в формуле Смиттенберга. Фортёйн (The physical meaning of the constants in smittenberg's formula. Fortuin J. M. N.), Recueil trav. chim., 1958, 77, № 1, 5—16 (англ.)

В работе обсуждается физ. смысл величин k и z в эмпирич. ф-ле Смиттенберга (Smittenberg J., Mulder D., Recueil trav. chim., 1948, 67, 813) $x = x_{\infty} + k/(c + z)$, описывающей изменение некоторого физ.-хим. свойства x в зависимости от числа c метиленовых групп в гомологич. рядах углеводородов. Показано, что если свойство x есть частное от деления двух свойств a и b , каждое из которых линейно зависит от числа m групп CH_2 в молекуле, $x = (ma_1 + a_0)/(mb_1 + b_0)$ (a_1, a_0, b_1, b_0 — постоянные), то свойство x можно представить в виде $x = x_{\infty} + [(a - \beta)x_{\infty}]/(\beta + m)$ (1), где $x_{\infty} = a_1/b_1$, $\alpha = a_0/a_1$, $\beta = b_0/b_1$. Автор вводит представление о приведенном значении свойства x , равном $\mu = x_{\infty}/(x - x_{\infty})$. Для приведенного значения μ данного физ.-хим. свойства автор преобразует ур-ние (1) к виду $\mu = m\mu_1 + \mu_0$ (2), где $\mu_1 = 1/|\alpha - \beta|$, $\mu_0 = \beta/|\alpha - \beta|$. Применимость ур-ния (2) показана для n -алканов по отношению к ряду физ.-хим. свойств (т-ра плавления, плотность, уд. объем, уд. рефракция, показатель преломления). В заключение указывается, что ур-ние (1), записанное для двух физ.-хим. свойств μ_x и μ_y , дает связь между этими свойствами вида

$$\mu_x = \mu_y |\alpha_y - \beta_y| / |\alpha_x - \beta_x| + (\beta_x - \beta_y) / |\alpha_x - \beta_x|.$$

В. Татевский

76265. Масс-спектрометрический метод определения энергий диссоциации двухатомных молекул. Дрoварт, Хониг (A mass spectrometric method for the determination of dissociation energies of diatomic molecules. Drowart J., Honig R. E.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 980—985 (англ.)

С использованием масс-спектрометрии данных двумя методами рассчитаны энергии диссоциации $D_0(X_2)$ двухатомных молекул некоторых элементов I и IV групп периодической системы. По «методу наклона» $D_0(X_2)$ находится из теплот испарения атомов $L_T(X_1)$ и молекул $L_T(X_2)$ по ф-ле $D_0(X_2) \approx D_T(X_2) = 2L_T(X_1) - L_T(X_2)$. $L_T(X_1)$ и $L_T(X_2)$ определяются по температурной зависимости ионных токов и атомов молекулы $I(X_1)$ и $I(X_2)$, образующихся при ионизации паров исследуемого в-ва. По «методу абс. энтропии» $D_0(X_2)$ находится из давления пара атомов и молекул $p(X_1)$ и $p(X_2)$ по ф-лам статистич. термодинамики, причем $p(X_2) = p(X_1) \cdot I(X_2) / 2I(X_1)$, т. е. предполагается, что отношение сечений ионизации атома и молекулы равно 2. Необходимые для расчетов по этому методу межъядерные расстояния и частоты колебаний молекул в большинстве случаев получены путем оценки. Оба метода дают близкие результаты, но 2-й является более точным. Ниже приведены результаты расчетов $D_0(X_2)$ по методу абс. энтропии (эв): C_2 $6,2 \pm 0,2$, Si_2 $3,2 \pm 0,2$, Ge_2 $2,8 \pm 0,2$, Sn_2 $2,0 \pm 0,2$, Pb_2 $1,0 \pm 0,2$, Cu_2 $2,0 \pm 0,1$, Ag_2 $1,6 \pm 0,1$, Au_2 $2,1 \pm 0,1$.

Л. Горюхов

76266. Поперечные сечения ионизации электронами. Лэмп, Франклин, Филд (Cross sections for ionization by electrons. Lampe F. W., Franklin J. L., Field F. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6129—6132 (англ.)

Определены относительные сечения ионизации 35 самых различных простых в-в при энергии электронов 75 эв. С целью получения абс. величин для Ag принято значение сечения ионизации $Q_i = 3,52 \cdot 10^{-16}$ см². Полученные данные заметно отличаются от эксперим. данных Отвеса и Стивенсона (РЖХим, 1956, 64206) и не подтверждают их метода расчета Q_i для атомов,

а также правила аддитивности, согласно которому Q_i молекулы равно сумме атомных сечений. Авторами обнаружена линейная связь между Q_i и α -поляризуемостью в-ва. Предложено эмпирич. уравнение $Q_i = 1,80 \cdot 10^8 \alpha$, хорошо отображающее эксперим. данные.

Л. Горохов
76267. Определение сродства к протону и энергии диссоциации методом ионного удара. Таллрозе, Франкевич (Determination of proton affinity and bond dissociation energy by ion impact method, Tal'rose V. L., Frankevitch E. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2344—2345 (англ.)

Исследование элементарных процессов передачи атома Н или протона в ионном источнике масс-спектрометра, происходящих при столкновениях водородсодержащих ионов и молекул, позволяет установить знак теплового эффекта таких процессов (РЖХим, 1957, 43702). Сравнение тепловых эффектов ионно-молекулярных процессов, в которых может образоваться один и тот же продукт, позволяет оценить одну из величин, определяющих тепловой эффект: сродство к протону (P) или энергию диссоциации (D), — если известны все остальные величины. Этим методом определены следующие величины (в ккал/моль): $P(H_2O) = 169$, $P(CH_3OH) = 180$, $P(C_2H_5OH) = 193$, $P(H_2) = 70$, $P(CH_4) = 122$, ($P(C_2H_6) < 61$, $P(C_3H_8) < 61$, $P(C_2H_4) = 157$, $P(C_3H_6) > 183$, $D(C_2H-N) > 116$, $D(C_2H_3-N) > 97$. Указано на ошибку в применении этого метода, сделанную ранее (РЖХим, 1958, 24194).

Е. Франкевич
76268. Димид — определение и исследование с помощью масс-спектрометрии. Фонер, Хадсон (Dimide — identification and study by mass spectrometry, Foner S. N., Hudson R. L.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 719—720 (англ.)

Продукты ВЧ-разряда в NH_3 при давлении 50 мк. ст. регистрировались масс-спектрометром для исследования свободных радикалов (РЖХим, 1954, 44428). Были обнаружены молекулы NH_3 , N_2 , NH_2 и N_2H_2 . Последние были идентифицированы путем использования DN_2 ; N_2H_2 был обнаружен также при термич. и электр. разложении гидразина. Найдено, что потенциал ионизации N_2H_2 равен $9,85 \pm 0,1$ эв; так как потенциал появления $N_2H_2^+$ из N_2H_4 равен $10,98 \pm 0,2$ эв, то теплота р-ции $N_2H_2 \rightarrow N_2H_2^+ + H_2$ равна 26 ± 5 ккал/моль; отсюда теплота образования N_2H_2 равна $48,7 \pm 5$ ккал/моль. Так как $D(N-H) = 88 \pm 2$ ккал/моль, то $D(HN=NH) = 104 \pm 6$ ккал/моль. Димид, по-видимому, получается из NH_3 по схеме $NH_3 \rightarrow NH + N_2$, $NH + NH_3 \rightarrow N_2H_2 + N_2$.

Е. Франкевич
76269. Масс-спектры метилциклопентана и метил- C^{13} -циклопентана. Стивенсон (The mass spectra of methylcyclopentane and methyl- C^{13} -cyclopentane, Stevenson D. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1571—1573 (англ.)

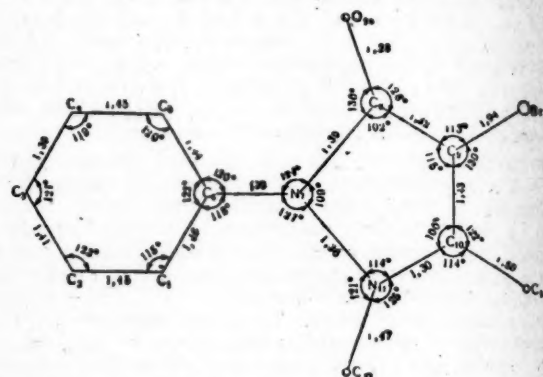
Исследованы масс-спектры метилциклопентана (I) и метил- C^{13} -циклопентана (II). Сравнение масс-спектров I и II дало возможность установить механизмы образования осколочных ионов при ионизации I электронным ударом. Показано, что 50% осколочных ионов группы C_5 содержат атом C^{13} из метильной группы; отсюда следует, что ионы группы C_5 образуются при диссоциации иона нормального гексана, который, в свою очередь, образуется из I путем перестройки при электронном ударе. Около 80% ионов группы C_4 содержат C^{13} из метильной группы, т. е. эти ионы образуются в различных процессах: разрыва двух связей в I (100% C^{13}) и диссоциации иона нормального гексана, образовавшегося при перестройке (50% C^{13}). Аналогично, ионы группы C_3 образуются в процессах разрыва двух связей в I с переходом атома Н к иону и при диссоциации иона $C_5H_9^+$. Ионы

группы C_2 и C_1 образуются главным образом при последовательном распаде более крупных ионов: $C_6^+ \rightarrow C_4^+ + C_2 \rightarrow C_2^+ + 2C_2$. Отмечено, что в общем случае невозможно указать один механизм образования данного осколочного иона при ионизации непредельных углеводородов и при вычислениях энергетич. величин, основанных на потенциалах появления ионов, необходимо тщательное изучение каждого конкретного случая.

Е. Франкевич
76270. Исправление к статье: Бастиансен, Хедберг, Хедберг «Дополнительное исследование молекулярной структуры 1,3,5,7-циклооктатетраена методом электронной дифракции» (Erratum, Bastiansen O., Hedberg Lise, Hedberg Kenneth), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 512 (англ.)
К РЖХим, 1958, 45631.

76271. К вопросу о структуре антипирина. Рентгеновское исследование структуры бромантипирина. Ромен (Contribution à l'étude de la structure de l'antipyrine: structure de la bromo antipyrine par les rayons X. Romain Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11-12, 1417—1420 (франц.)

Проведено рентгеновское исследование структуры бромантипирина; кристаллы ромбоэдрические, ф. гр. C_2v . Построением двумерных проекций на плоскости (001) и (010) найдены структура и параметры моле-



азом при
х моно:
в общем
образова
и непре
энергетич
ия моно,
конкрет
ранковат
и, Хелд
едование
тетраена
ш. Ваг
g Кен-
англ.)

ентгенов
ипирна.
сигур де
е par les
с. chim.

руктуры
ф. гр.
поскости
ы моле-

О.

ос.

в пир-
а-С₉ и
жукотч-
ного
стерия.
(C₁₂).
ссоциа-
ных ко-
лекулы
лекулы
яткина
та про-
лтон,
tion of
leton
9, № 4,

полосы
Σ_u⁺ -
с Май-
линий
(3-4)
A₂Σ_u⁺
4861).

ечения

перезарядки протонов в N₂ и сделана оценка поперечного сечения ионизации.

С. Еркивич

76273. Элементарные процессы при радиохимическом возбуждении газообразного кислорода. Лейдлер, Гилл (Elementary processes in the radiochemical excitation gaseous oxygen. Laidler K. J., Gill E. Kergu), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 5, 633—639 (англ.)

На основании обсуждения спектроскопич., термхим. данных по электронному удару построены кривые потенциальной энергии для положительных и отрицательных ионов молекулы кислорода, скоррелированные с термами нейтральной молекулы. Произведено следующее отнесение электронных переходов при образовании ионов (в скобках указаны потенциалы появления в эВ): O₂(³Σ_g⁻) + e → O₂⁻(²P_g), (~0); O₂(³Σ_g⁻) + e → O₂⁻(⁴Σ_u⁻), (1,5); O₂(³Σ_g⁻) + e → O₂⁻(²P_u) → O(³P_g) + O⁺(²P_u), (5,4); O₂(³Σ_g⁻) + e → O*(⁵S_u) + O⁺(²P_u), (12); O₂(³Σ_g⁻) + e → O₂⁺(²P_g) + 2e, (12,2); O₂(³Σ_g⁻) + e → O₂⁺(⁴P_u) + 2e, (16,1); O₂(³Σ_g⁻) + e → O⁺(⁴S_u) + O⁺(²P_u) + e, (17,5); O₂(³Σ_g⁻) + e → O(³P_g) + O⁺(⁴S_u) + 2e, (18,9); O₂(³Σ_g⁻) + e → O⁺(²D_u) + O⁺(²P_u) + e, (20,4).

Е. Никитин

76274. Об «атомном пламени» тяжелой азотистой-дородной кислоты и атомарного водорода. Паннетье, Генбо, Гедон (Sur la «flamme atomique» d'acide azothydrique lourd et d'hydrogène atomique. Pannetier Guy, Guenebaut Henri, Gaydon Alfred G.), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 1, 88—90 (франц.)

В спектре атомного пламени N₃D + H наблюдалось три новых полосы системы ³P—³Σ молекулы ND, что наряду с ранее полученными данными (РЖХим, 1955, 38644) позволило уточнить предел схождения колебательных уровней состояния ³P, диссоциирующего с образованием атома N(²D). Обсуждается механизм разложения N₃D с образованием ND.

В. Юнгман

76275. Вращательный анализ полос системы c²Σ, b²Σ — a³P монофторида бора BF. Барроу, Премасваруп, Винтерниц, Зеэман (Rotational analysis of bands of the c²Σ, b²Σ — a³P system of boron monofluoride, BF. Barrow R. F., Premaswarup D., Winternitz J., Zeeman P. B.), Proc. Phys. Soc., 1958, 71, № 1, 61—64 (англ.)

Снят спектр испускания и проведен вращательный анализ шести полос системы b²Σ — a³P и полосы 0—0 системы c²Σ — a³P молекулы BF. В противоположность данным Пауля и Кнаусса (Paul F. W., Knauss H. P., Phys. Rev., 1938, 54, 1072) найдено значительное λ-удвоение в состоянии ³P. Величина и знак λ-удвоения показывают, что это состояние нормальное, а не обращенное. Никакой преддиссоциации или взаимодействия с синглетными состояниями не наблюдалось. Полученные мол. постоянные отличаются лишь немного от постоянных Пауля и Кнаусса.

А. Мальцев

76276. Замедленная флуоресценция сложных молекул в парах. Вильямс (Delayed fluorescence of complex molecules in the vapor phase. Williams Richard), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 577—581 (англ.)

Исследовалась фотолуминесценция фенантрена (I), перилена (II), антрацена (III) и пирена (IV) в газовой фазе. В излучении I—IV обнаружено два компонента: один, соответствующий обычному излучению флуоресценции с временем жизни τ порядка 10⁻⁷—10⁻⁸ сек., и другой, совпадающий с ним по спектру, но имеющий τ ~ 1 мсек. (замедленная флуоресценция

(ЗФ)). Найдено, что процесс затухания ЗФ экспоненциален. Для I и II τ ЗФ уменьшается приблизительно на 20%, когда т-ра увеличивается с 240 до 310°; τ III не меняется с т-рой. Время затухания ЗФ сильно уменьшается с ростом давления паров исследуемых соединений при постоянной т-ре. τ линейно зависит от обратной величины давления. ЗФ II имеет большее τ при возбуждении линиями ртути 4047 и 4358 Å, чем при возбуждении 3650 Å. Выход ЗФ q, определяемый как отношение интенсивности ЗФ к суммарной интенсивности излучения, растет с увеличением давления паров. Для I q = 0,12 при p = 1,7 мм рт. ст. и q = 0,47 при p = 40,0 мм рт. ст., для III q ≤ 0,01. Явление ЗФ автор объясняет следующим механизмом: молекула, поглощающая свет, переходит в возбужденное состояние; сталкиваясь с такой же невозбужденной молекулой, она образует первичный нестабильный возбужденный димер (прочность связи порядка нескольких ккал); нестабильный димер, сталкиваясь с невозбужденной молекулой, дает стабильный возбужденный димер. Последний вновь может распасться на возбужденную и невозбужденную молекулу, причем первая и ответственна за излучение ЗФ. Объяснение этого явления наличием в указанных молекулах метастабильного триплетного уровня автор отвергает, поскольку оно предполагает очень сильную зависимость τ ЗФ от т-ры, который не наблюдается на опыте.

В. Ермолаев

76277. Дезактивация возбужденных молекул циклооктатетраена при столкновении. Ямадзак, Шидэ (Collisional deactivation of excited cyclooctatetraene molecule. Yamazaki Hideo, Shida Shoji), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 737—738 (англ.)

В предыдущей работе авторов (РЖХим, 1957, 11306) было показано, что атомы ртути, возбужденные светом, сенсбилизируют разложение циклооктатетраена (I). Молекулы I переходят при этом в возбужденное (триплетное) состояние I* и затем распадаются с выделением ацетилена, бензола и др. Столкновение I* с I приводит к дезактивации и уменьшает квантовый выход (КВ) сенсбилизированного фоторазложения. Показано, что к такому же результату приводит столкновение I* с молекулой инертного газа (ИГ). Исследована зависимость КВ разложения I (определяемого по кол-ву выделяющегося ацетилена) от давления ИГ. Обратная величина КВ линейно зависит от давления ИГ. Относительные эффективности дезактивации I* равны 0,13, 0,19 и 0,17 для He, Ar и Kr соответственно, если эффективность дезактивации невозбужденными молекулами I принять за единицу.

В. Ермолаев

76278. Триплетное состояние в жидких средах. Портер, Уинзор (The triplet state in fluid media. Porter G., Windsor M. W.), Proc. Roy. Soc., 1958, A245, №1241, 238—258 (англ.)

Используя импульсные лампы (фотографич. метода), авторы исследовали спектры триплет-триплетного поглощения (T'—T) большого числа органич. соединений в жидких обескислороженных р-рах при комнатной т-ре. В качестве р-рителей использовались n-гексан, фракции жидких парафинов и большое число других р-рителей. Измерено положение полос T'—T спектров следующих в-в (в гексане и парафине): нафталин, антрацен, нафтацен, пентацен, 1,2-бенз-антрацен, хризен, 3,4-бензфенантрен, трифенилен, 1,2,5,6-дибензантрацен, коронен, фенантрен, пирен, рубрен, перилен, 1-метилнафталин, 1-оксинафталин, 2-бромнафталин, 2-этоксинафталин, 1-сульфонафталин, 1-хлорантрацен, 9,10-дихлорантрацен, бензальдегид, ацетофенон, бензофенон, бензозин, бензил, бензойная к-та, бензамид, дифенил, флуорен, ацетон и диацетил. У бензола не обнаружено поглощения T'—T в доступной области. Для первых десяти соединений измерены

также мол. коэф. поглощения и силы осцилляторов электронных переходов $T' - T$. Приведено положение электронных триплетных уровней для 25 из исследованных соединений. Высоты триплетных уровней и силы осцилляторов переходов между ними для пяти линейных полиаценов сопоставлены с теоретич. расчетами Паризера (РЖХим, 1957, 29533). Подробно исследовалось влияние р-рителя и растворенного кислорода на константу скорости затухания (КСЗ) триплетного состояния антрацена в р-ре. Показано, что КСЗ метастабильных молекул антрацена уменьшается с ростом вязкости р-рителя от 26 000 сек.⁻¹ при 0,02 (газовая фаза) до 180 сек.⁻¹ при 1500 *спуз* (р-р в глицерине). Константа скорости в этом случае меняется приблизительно обратно пропорционально корню квадратному из вязкости. В случае р-ров в силиконовых маслах зависимость КСЗ от вязкости слабее. Аналогичные результаты получены для нафталина, однако КСЗ в этом случае изменяется приблизительно обратно пропорционально корню пятой степени из вязкости. Небольшие кол-ва растворенного кислорода сильно увеличивают КСЗ антрацена, однако после нескольких вспышек КСЗ опять уменьшается, что связано, по-видимому, с удалением из р-ра кислорода путем фотохим. р-ции. Поскольку конц-ия антрацена при этом не меняется, то предполагается фотосенсибилизированное окисление р-рителя (*n*-гексан). Аналогично кислороду действует окис азота.

76279. Спектр возбуждения флуоресценции органических соединений в растворе. Часть I. Системы с квантовым выходом, не зависящим от длины волны возбуждающего света. Унбер, Тил (Fluorescence excitation spectrum of organic compounds in solution. Part 1. Systems with quantum yield independent of the exciting wavelength. Weber G., Teale F. W. J.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 5, 640—648 (англ.).

Сравниваются спектры возбуждения (СВ) флуоресценции (малое поглощение) и спектры поглощения (СП) разведенных р-ров (10^{-6} M) ряда ароматич. в-в. СВ и СП полностью совпадают для р-ров в этаноле (I), гексане (II) и воде (III) следующих исследованных в-в (в скобках — р-ритель): флуорен (I, II), антрацен (I), анилин (I, III), салициловая к-та (I), натриевая соль сульфаниловой к-ты (III), фенилаланин (III), фенол (I, III), тирозин (III), индол (I), скатол (I), триптофан (III), 9-аминоакридин (I, III), 2-аминоантрацен (I), о-акрильбензойная к-та (0,1 M NaOH, 1 M HCl), метилакридиниум хлорид (III), 1-диметиламинонафталин-5-сульфонат натрия (0,1 M Na₂CO₃), 1-диметил-аминонафталин-7-сульфонат натрия (0,1 M Na₂CO₃), карбазол (I), флуоресцен (0,1 M NaOH, 1 M HCl), эозин (0,1 M NaOH), родамин В (0,1 M NaOH), хлорофилл «а» (II), хлорофилл «в» (II), феофитин «а» (II) и рибофлавин (III). Это совпадение спектров показывает, что квантовые выходы флуоресценции η указанных соединений остаются постоянными (с точностью до 3%) во всей исследованной области поглощения (> 210 мμ) данных в-в. При конц-ии 10^{-6} M не обнаружено падения η вплоть до самой длинноволновой области возбуждения (антистоксова область). η не сохраняется постоянным при увеличении конц-ии ($\sim 10^{-4}$ — 10^{-2} M) водн. р-ров флуоресценна, родамина В и хлорофилла, а также, если в-во недостаточно чистое и существует несколько таутомерных форм или ассоциаций. Обнаружено уменьшение η р-ров 1-диметиламинонафталина 5-(N-фенил)-сульфонамида в области 260—210 мμ, что приписывается существованию в молекуле двух изолированных сопряженных систем (нафталиновое и бензольное кольца). Авторы считают, что изучение СВ может быть полезным для определения чистоты флуоресцирующего в-ва в р-ре, для установления существования таутомеров и мол. ассоциа-

ций, для идентификации флуоресцирующего в-ва в сложных системах и для изучения переноса электронной энергии между молекулами.

76280. Спектр поглощения иона HO_2^- в водных растворах. Нортнер, Штейн (Absorption spectrum of the HO_2^- ion in aqueous solutions. Jortner Joshua, Stein Gabriel), Bull. Res. Council Israel, 1957, A6, № 3-4, 239—246 (англ.).

Изучены спектры поглощения водн. р-ров H_2O_2 в УФ-области до 2100 Å в зависимости от pH. Константа диссоциации $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}^+ \text{aq} + \text{HO}_2^- \text{aq}$, вычисленная по ур-нию

$$\text{pK} = \text{pH} + \lg \left[\frac{(\epsilon_{\text{HO}_2^-} - \epsilon) / (\epsilon - \epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2})}{1 + V\bar{\mu}} \right] + (AV\bar{\mu}) / (1 + V\bar{\mu}),$$

где ϵ — эксперим. значение коэф. мол. экстинкции, $A = 0,503$ при 19° , хорошо согласуется с ранее найденными значениями. Начало кривой поглощения HO_2^- ($\epsilon = 0$) лежит при ~ 380 мμ, а $\lambda_{\epsilon=1} = 345$ мμ. Для максимума поглощения найдено $\lambda(\text{макс.}) = 216 \pm 0,5$ мμ, $h\nu(\text{макс.}) = 132$ ккал, $\epsilon(\text{макс.}) = 440$ и, следовательно, $h\nu(\text{макс.}) - h\nu_{\epsilon=1} = 50$ ккал, что отличает спектр I от спектров переноса электрона большинства однозарядных анионов, где $\epsilon(\text{макс.}) \approx 10^4$, а $h\nu(\text{макс.}) - h\nu_{\epsilon=1} = 22 \pm 2$ ккал. Показано, что положение максимума поглощения I согласуется с известными для I термодим. данными, если этот максимум обусловлен процессом переноса электрона в р-ритель, а дополнительное поглощение в длинноволновой части спектра происходит за счет процесса, ведущего к диссоциации I. Если принять энергию гидратации иона H^+ и энергию диссоциации связи $\text{H}-\text{O}_2\text{H}$ равными 260 и 102 ккал соответственно, то $(E + S)_{\text{HO}_2^-} = 158$ ккал,

где E — электронное сродство и S — энергия гидратации I. Это дает для $h\nu(\text{макс.})$ по ур-нию $h\nu(\text{макс.}) = E + S - 22$ ккал величину 136 ккал, прекрасно согласующуюся с опытом (132 ккал). Используя также другой цикл с переносом электрона в паре $(\text{Fe}^{3+}\text{X}^-) \rightarrow (\text{Fe}^{2+}\text{X})$, что дает $(E + S)_{\text{HO}_2^-} = 156$ ккал. Полоса с началом при 380 мμ и энергией 75 ккал отнесена к процессам диссоциации I, вероятно, $\text{HO}_2^- \text{aq} \rightarrow \text{OH}^- \text{aq} + \text{O} \text{aq}$ или $\text{HO}_2^- \text{aq} \rightarrow \text{O}^- \text{aq} + \text{OH} \text{aq}$ ($\Delta H = 43$ и 40 ккал соответственно).

Е. Шусторович

76281. Спектрофотометрическое исследование существования трансвращения в галогенокомплексах двухвалентной меди. Гажо Ян, Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 5, 1166—1176
См. РЖХим, 1957, 73670; 1958, 683.

76282. Спектрофотометрическое исследование гетерополикислот германия. Шахова З. Ф., Моторкина Р. К., Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1958, 8(11), 100—109

Для спектров германовольфрамовой (I), германованадийвольфрамовой (II), германомолибденовой (III) и германованадиймолибденовой (IV) к-т, продуктов их восстановления и исходных компонент в области 220—1100 мμ отмечается сходство спектров I и II, в которых наблюдается отчетливый максимум при 260—265 мμ. Положение этого максимума, как и всей кривой поглощения, не меняется заметным образом при экстрагировании I и II органич. р-рителями. Таким образом, замена двух атомов W в I на V в II, несмотря на изменение цвета комплекса, не сказывается заметным образом на спектре комплекса. Спектры исходных в-в заметно отличаются от спектров I и II в водн.

р-рах, но при экстрагировании органич. р-рителями становятся сходными со спектрами I и II. Предполагается, что вольфраматы и ванадийвольфраматы при отсутствии диссоциации представляют собой комплексы, близкие по строению с I и II. Аналогичные особенности обнаруживают комплексы III и IV. В отличие от I и II в спектрах III и IV во всей исследованной области отсутствуют максимумы поглощения. Спектры поглощения синих продуктов восстановления I—IV отличаются от спектров исходных в-в лишь наличием максимума в области 820—825 мμ. Положение этого максимума в спектре сини III, полученной при восстановлении различными восстановителями, не меняется. Следовательно, во всех случаях образуется один и тот же продукт восстановления. В. Александрия

76283. Физико-химические свойства расплавленных солей. VI. О спектрах поглощения нитратов. Сакаи (Sakai Kaoru), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 11, 1731—1734 (японск.)
Часть V см. РЖХим, 1958, 24298.

76284. Спектрографическое определение молекулярного веса. I. Определение молекулярного веса неорганических и комплексных хроматов из данных по спектрам поглощения в ультрафиолетовой области. Генчев, Димов (Spectrographic determination of molecular weight. I. Determination of molecular weight of inorganic and complex chromates by means of their absorptive ultraviolet spectrum. Genchev M., Dimov G.), Докл. Болг. АН, 1957, 10, № 4, 297—300 (англ.; рез. русск.)

Для определения неизвестных мол. весов предложено соотношение $M_x = D_0 C_x / D_x \cdot (M_0 / C_0)$ (1), где D_0 , D_x , C_0 , C_x , M_0 и M_x — соответственно оптич. плотности, конц-ии р-ра и мол. веса стандартного и исследуемого в-в. Соотношение (1) действительно для случая, когда известны длины волн, при которых коэф. мол. поглощения стандартного и исследуемого в-в одинаковы. Для проверки (1) избраны различные неорганич. и комплексные хроматы, которые, как было установлено ранее, имеют одинаковые коэф. мол. поглощения при длинах волн 3310,6 и 2435,6 Å. Измеренные значения M удовлетворительно согласуются с теоретическими. Исследовано влияние конц-ии на точность определения. Показано, что относительная погрешность измерения тем меньше, чем ближе конц-ия к эквимольной.

В. Александрия
76285. О фотохимическом поведении щелочноорганических соединений присоединения, растворенных в органических жидкостях. I. Спектры поглощения. II. Увеличение электропроводности при освещении. Зурман, Матеяц (Über das photochemische Verhalten von in organischen Flüssigkeiten gelösten alkalischen Verbindungen. I. Absorptionsspektren. II. Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bei Belichtung. Suhrmann R., Matejec R.), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, 14, № 3-4, 246—262, 263—275 (англ.)

I. Получены спектры поглощения в видимой и УФ-области в 1,4-диоксане производных нафталина (I): 1,4-ди-К, 1,4-ди-, 1-К-, моно-К-1-метил-, ди-К-1-метил-, моно-К-2-метил- и ди-К-2-метил-I, а также 9-К- и 9,10-ди-К-антрацена, моно- и ди-К-фенантрена. Соединения получены воздействием р-ров соответствующих углеводородов на чистую поверхность щел. металлов в вакууме.

II. Измерена электропроводность (Э) ди-К-производных I, 1-метил- и 2-метил-I, а также ди-Сs-I в 1,4-диоксане при освещении в области 2000—6000 Å. Увеличение Э рассматривается как результат ступенчатой ионизации. Энергия отрыва первого и второго щел. ионов от возбужденной молекулы для ди-К-I составляет со-

ответственно 12,3 и 22,0 ккал/моль. Для других в-в получены близкие значения.

В. Коряжкин
76286. Исследование строения внутрикомплексных соединений по их инфракрасным и ультрафиолетовым спектрам поглощения. Полстянко Л. Л., Казидина Л. А., Терентьев А. П., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 797—798

Исследованы спектры поглощения внутрикомплексных соединений (ВКС) азотистов салицилового альдегида с Cu, Ni, Pd, Be, Zn и Cd. Показано, что для ВКС Cu имеется 2 группы электронных спектров: 1) Cu-салицилалатиленидины и Cu-салицилалимины (λмакс. 275 и 355 мμ) и 2) Cu салицилалметил-, этил-, бутил- и гексаметилендиимины (λмакс. 275, 355, 300 мμ). Для Ni-салицилалалкилиминов также имеется 2 группы спектров: 1) Ni-салицилалатил- и бутилимины и 2) Ni-салицилалатиленидины и салицилалимины. Как Cu, так и Ni-салицилалимины в кристаллич. состоянии имеют транс-строение, что доказывается наличием в области N—H валентных колебаний (3300 см⁻¹) лишь одной полосы. При растворении может происходить изменение строения комплекса.

Л. Казидина
76287. Спектры поглощения в близкой ультрафиолетовой области м-анизидина и п-анисальдегида. Сурьянараяна, Рао (Near ultraviolet absorption spectra of meta-anisidine and para-anisaldehyde. Suryanarayana V., Rao Ramakrishna V.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, B16, № 6, B230—B233 (англ.)

Исследованы спектры поглощения паров м-анизидина (I) и п-анисальдегида (II) в интервале т-р 30—190° (I) и 17—100° (II). В спектре I наблюдается 20 полос, из которых полоса 34495 см⁻¹ отнесена к переходу 0-0. Остальные полосы интерпретированы как комбинации четырех основных частот возбужденного состояния и двух невозбужденного состояния. В спектре II наблюдаются 2 системы полос: коротковолновые интенсивные, соответствующие π-π*-переходу (частота полосы 0-0 35252 см⁻¹) и длинноволновые малоинтенсивные, относящиеся к n-π*-переходу (в карбонильной группе). Для первой группы полос указаны возможные комбинирующие основные частоты.

Н. Кушлетская
76288. Спектры поглощения ароматических ионов карбония в растворах HF. Деллинга, Маккор, Веррейн-Стюарт (The absorption spectra of aromatic carbonium ions in HF solution. Dallinga G., Mackor E. L., Verrijn Stuart A. A.), Molec. Phys., 1958, 1, № 2, 123—140 (англ.; рез. франц., нем.)

В области 2200—10000 Å исследованы УФ-спектры поглощения р-ров мезитилена, 1,2,3,5-тетраметилбензола, пентаметилбензола, димезитила, нафталина, 1,4-диметилнафталина, 2,3-диметилнафталина, аденантена, дифенила, фенантрена, 9-метилфенантрена, антрацена, пирена, 3,4-бензопирена, 1,2-бензопирена и перилена в HF. Полученные спектры резко отличаются от спектров р-ров перечисленных углеводородов в инертных р-рителях, что объясняется образованием карбониевых ионов типа AgH+. В некоторых случаях моноароматич. углеводородов, являющихся слабыми основаниями, имеет место лишь образование мол. комплексов с HF. Превращение этих комплексов в ионы AgH+ достигалось путем добавления к р-ру BF₃ (иногда NaF). При наличии контакта р-ров с кислородом воспроизводимость спектральных кривых снижается, а в некоторых случаях (перилена) наблюдаются значительные изменения положения и интенсивности полос поглощения. Спектры производных бензола мало отличаются друг от друга, поэтому высказывается предположение, что основным фактором, определяющим структуру спектра, является положение присоединения протона в

остове молекулы. Для определения последнего авторы рассчитали методом самосогласованного поля Рутаана (Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys., 1951, 23, 69) оптич. спектры энергетически наиболее выгодных типов ионов, образующихся при различных присоединениях протона. Сопоставление с эксперим. данными показало, что для подавляющего большинства исследованных углеводородов наблюдаемый спектр обусловлен одним или двумя типами ионов ArH^+ . В. Александрия

76289. Свойства пар ионов, образующихся при переносе протона к метоксифенилполиенальдегидам. Уассерман (Properties of ion pairs formed by proton transfer to methoxyphenylpolyenealdehydes. Wassermann A.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1014—1019 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения р-ров ω -*n*-метоксифенилполиенальдегидов $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$ ($n=1-7$) в хлороформе и бензоле в присутствии донора протонов — трихлоруксусной к-ты. Найдено, что добавление донора протонов приводит к заметному смещению полосы поглощения в сторону длинных волн. При добавлении к р-ру диоксана полоса поглощения возвращается в прежнее положение. Наблюдаемые факты объясняются переносом протона к ω -*n*-метоксифенилполиенальдегидам с образованием пары ионов, что подтверждается также данными по электропроводности исследованных р-ров. Для р-ций с образованием пары ионов определены константы равновесия K . Значения K оказались примерно одинаковыми для всех исследованных соединений, хотя предполагалось, что численное значение ΔH_g (теплота образования в газовой фазе) должно расти с увеличением n . Автор полагает, что рост ΔH_g компенсируется уменьшением ΔH (теплоты растворения), так как с увеличением размеров пары ионов степень их сольватации понижается из-за делокализации положительного заряда. В. Александрия

76290. Батохромные смещения и другие стерические эффекты в электронных спектрах. Форбс (Bathochromic displacements and other steric effects in electronic spectra. Forbes W. F.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 1, 310—312 (англ.)

Дискуссионная статья. Указывается на неправильную трактовку (РЖХим, 1958, 3530) классификации стерич. влияний на электронные спектры, выдвинутой Брауде (РЖХим, 1957, 59913), и неверное истолкование механизма этих влияний. А. Сергеев

76291. Батохромные смещения при стерических препятствиях резонансу. Ответ на предшествующие замечания Форбса. Хейльброннер (Bathochrome Verschiebungen durch sterische Hinderung der Resonanz von W. F. Forbes. — Erwiderung. Heilbronner E.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 1, 313—314 (нем.)

Дискуссионная статья (см. пред. реф.). Автор разъясняет, что эмпирически наблюдаемые 2 типа стерич. влияний следует объяснять не двумя качественно различными электронными механизмами, а колич. различиями одного и того же параметра, приближенно рассчитываемого при помощи метода МО. А. Сергеев

76292. Поглощение света некоторыми цианиновыми красителями, адсорбированными на целлофане. Селеш (The light absorption of some cyanine dyes adsorbed on cellophane. Szepeszy G. L.), Acta phys. et chem. Szeged, 1956, 2, № 1—4, 140—148 (англ.)

Сравниваются электронные спектры поглощения следующих цианиновых красителей (К): 4-(2-этил-1-бензотиазолиденэтилиден)-3-метилроданина, 3-метил-5-(2-этил-1-бензотиазолиденэтилиден)-2-тио-2,4(3,5) оксазолдиона, 1,1'-этил- β -нафтоксазолокарбодиазидида (I), 1,2-диэтилбензоксакарбодиазидида, 4-(2-этил-1-бензотиазолиденэтилиден)-3-метил-1-фенил-5-пиразолона (II) и 3-метил(2-этил-1-бензотиазолиденэтилиден)-2-тио-

2,4(3,5)-оксазолдиона (III) —, адсорбированных на целлофановых пленках из спирт. р-ров, со спектрами смесей р-ров. В р-ре эти К имеют 2 полосы поглощения (III): одну, интенсивную, в видимой области спектра (ВОС), другую, малоинтенсивную, в УФ-области, лежащую на длинноволновой стороне перегиба. На целлофане все ПП смещены батохромно и отношение интенсивности полос в ВОС и УФ-области уменьшается. I, II и III имеют дополнительную узкую ПП на длинноволновой стороне ВОС, связанную с наличием полимерных форм К. На целлофане эти ПП выявляются более четко. Небольшая величина разности энергий возбуждения $\Delta E = E_{p-p} - E(\text{адс.})$ и тот факт, что ΔE увеличивается в случае К, склонных к образованию полимерных состояний, говорят о том, что уменьшение К при адсорбции связано преимущественно с чисто адсорбционным взаимодействием между К и адсорбентом и образование полимерных состояний при адсорбции оказывает лишь небольшое влияние. Выравнивание интенсивности в ВОС и УФ-области является результатом электростатич. взаимодействия адсорбента с К, затрудняющего осцилляцию заряда вдоль сопряженной системы связей К. Н. Спасокукоцкий

76293. Оптическое исследование молекулярного строения производных сим-триазина. II. Спектры поглощения в ультрафиолетовой области, молекулярное строение и анализ аммелина и аммелида. Малина Н. И., Финкельштейн А. И., Ж. физ. хим., 1958, 32, № 5, 981—985 (рез. англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения аммелина (I) и аммелида (II) в кислой и щел. средах. Найдено, что I слабо поглощает в области 220—240 м μ в кислой и сильно — в щел. среде. Для II имеет место обратная картина. Изменения спектров поглощения I и II при переходе от кислой к щел. среде объясняются таутомерными превращениями. Разработан спектрофотометрич. метод анализа смесей I и II, основанный на различии их поведения в кислых и щел. средах. См. также РЖХим, 1958, 66551. В. Александрия

76294. О спектроскопическом исследовании природы длинноволновой полосы в аномально глубоко окрашенных акридинах. Цанкер, Шифеле (Über den spektroskopischen Nachweis der Natur der längstwelligen Bande bei anomal tiefgefärbten Acridinen. Zanker Valentin, Schiefele Gertrud), Z. Elektrochem., 1958, 62, № 1, 86—93 (нем.)

В области 15 000—50 000 cm^{-1} изучены спектры эфирно-спирт. р-ров (при -183°) акридина и его производных: 9- CH_3 , 9- C_6H_5 , 9- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, 9- и 3- NH_2 , 9- n - $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{CH}_2)_7$, 9- n - $(\text{CH}_2)_8\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}$ -акридина, а также 4-(диметиламиностирил)-хинолина и бромид 4-(диметиламиностирил)-*N*-метилпиридиния. Аليفатич. насыщ. группы и C_6H_5 -группа в положении 9 не вызывает изменений спектра акридина. Несколько большие изменения вызываются заместителями с сильными электронодонорными свойствами (изменяются интенсивность полос и их положение). При введении в положение 9 заместителя, состоящего из фенильной группы и группы с сильными электронодонорными свойствами, появляются новые, более длинноволновые полосы (около 22 500 cm^{-1} в случае свободного основания и около 17 500 cm^{-1} в случае одновалентных катионов), которые обусловлены внутримолекулярным переносом заряда. Длинноволновые полосы аналогичных производных хинолина и пиридина имеют ту же природу. Определение направления электронного перехода в полосу «переноса заряда» сделало возможным абс. отнесение λ_a и λ_b -полос акридинового ядра. В. Корякин

76295. Ультрафиолетовые спектры поглощения некоторых карбонильных соединений производных флороглюцина. Энебек (The ultraviolet absorption

spectra of some aryl compounds derived from phloroglucinol. Eneböck Carl), Acta chem. scand., 1957, 11, № 5, 895—897 (англ.)

Сняты спектры поглощения 2-окси-4,6-диметоксибензальдегида (I), 2-окси-4,6-диметоксиацетофенона (II) и 2-окси- ω -4,6-триметоксиацетофенона (III) в спирт. р-ре. Все они схожи между собой и со спектрами флавоноидов и 2-бензилкумаранона-3. Спектры поглощения 2,4,6-триметоксиацетофенона и ω -2,4,6-тетраметоксиацетофенона отличаются от кривых II и III меньшей интенсивностью, особенно в длинноволновой области, что объясняется нарушением компланарности системы. Спектр 2,4,6-триметоксибензальдегида мало отличается от спектра I. В водно-спирт. р-ре NaOH интенсивность поглощения I—III уменьшается, так как исчезает возможность образования кольца за счет водородной связи и тем самым тоже нарушается компланарность.

Н. Куплетская

76296. Ультрафиолетовые спектры поглощения водных растворов L-аскорбиновой кислоты. Лоэндел (Ultra-violet absorption spectra of L-ascorbic acid in aqueous solutions. Lawendel J. S.), Nature, 1957, 180, № 583, 434—435 (англ.)

Показано, что приведенные в литературе значения $E(\text{макс.})$ недиссоциированной и однократно диссоциированной L-аскорбиновой к-ты занижены из-за самоокисления к-ты. Присутствие в растворе d-сорбитола или этилендиаминтетрауксусной к-ты увеличивает значение E , так как эти реагенты связывают ионы металлов, катализирующие самоокисление. Для $E(\text{макс.})$ полосы 265 и 245 м μ получены значения соответственно 945 и 695.

Н. Куплетская

76297. УФ-поглощение ацеталей. Шурц, Кинцль (Die UV-Absorption der Acetale. Schurz J., Kienzl E.) Monatsh. Chem., 1957, 88, № 1, 78—90 (нем.)

Измерениями УФ-спектров поглощения ряда тщательно очищ. ацеталей (А) показано, что интенсивность поглощения А непрерывно возрастает с коротким волнам с перегибом в области 37 000—38 000 см^{-1} (lge от —2,5 до 1,5), приписываемым полосе поглощения (III) ацетального хромофора (АХ). В низших членах ряда — формальдегиддиметил-А (метилале) и ацетальдегиддиметил-А — имеет место равновесие между альдегидом и А, причем ПП карбонильной группы (около 35 000 см^{-1}) настолько интенсивна, что наличие 10⁻³—10⁻⁴ части альдегида полностью экранирует слабую ПП, связанную с АХ. Измерение более стабильных ацетальдегиддиптил-А и ацетальдегиддиптиленгликоль-А показывает, что непосредственно после очистки полоса поглощения АХ видна в виде перегиба, который после нескольких суток хранения АХ экранируется поглощением образующегося альдегида. В случае стабильных А-2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-

диоксолана ($\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2\text{OH}$) и поливинилбутирала ПП АХ выявляются совершенно отчетливо и имеют соответственно $\nu(\text{макс.})$ 37 400 см^{-1} (lge = —1,8) и 36 800 см^{-1} ; триметилортомуравьиный эфир имеет $\nu(\text{макс.})$ 41 000 см^{-1} , являющуюся результатом наложения ПП самой муравьиной к-ты (43 000 см^{-1}) на ПП АХ (38 000—39 000 см^{-1}). ПП АХ триэтилортомуравьиного эфира проявляется в виде перегиба около 38 000—39 000 см^{-1} . Гипсохромное смещение ПП АХ в этих эфирах объясняется их симметричным строением.

Н. Спасокукоцкий

76298. Классическое движение при условии потенциала Морзе. Слейтер (Classical motion under a Morse potential. Slater N. B.), Nature, 1957, 180, № 4598, 1352—1353 (англ.)

В классич. ур-ние энергии прямолинейного движения двух атомов друг относительно друга подставляется потенциальная функция Морзе. Решением этого

ур-ния находятся выражения для частоты колебаний атомов в случаях, когда энергия колебания E меньше, больше и равна энергии диссоциации D . В. Юнгман 76299. Превосходство потенциала Пёшля—Теллера над потенциалом Морзе для двухатомных молекул. Беккел (Superiority of the Poeschl-Teller potential to that of Morse for diatomic molecules. Beckel Charles L.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 998—1000 (англ.)

Показано, что если экспериментально определенное значение $-Y_{11}$ больше, чем вычисленное по ф-ле $[6Y_{01}^2/Y_{10}] \times [(-Y_{20}/Y_{01})^{1/2} - 1]$, следующей из потенциальной функции Морзе (ФМ), то потенциальная кривая двухатомной молекулы при одних и тех же значениях Y_{10} , $-Y_{20}$ и Y_{01} лучше описывается функцией Пёшля—Теллера (ФПТ), чем ФЖ ($Y_{10} \approx \omega_e$, $-Y_{20} \approx \omega_e X_e$, $Y_{01} \approx B_e - Y_{11} \approx a_e$ в обозначениях Дангема). Соответствующий анализ на основании современных эксперим. данных по мол. постоянным основного состояния 67 двухатомных молекул показал, что для 54 молекул ФПТ является более точной, чем ФМ, причем, по-видимому, превосходство оказывается более значительным в случае ионизированных молекул и молекул со связями ионного типа. Для всех 67 молекул вычислены параметры ФПТ $\mu - \nu$, α , γ_0 и ν .

В. Юнгман

76300. Анггармоничность колебаний молекул. Висванатхан (Anharmonicity of vibration in molecules. Viswanathan K. S.), Proc. Indian Acad. Sci., 1958, A47, № 2, 85—97 (англ.)

Для вычисления уровней энергии ϵ и волновых функций (ВФ) молекулы, совершающей анггармонич. колебания, применен метод самосогласованного поля Хартри. ВФ i -го нормального колебания удовлетворяет ур-нию $(H_i - \epsilon) \psi_i = 0$ (1), $H_i = \int (\Pi_{k+i} \psi_{v_k}^*) H (\Pi_{k+i} \psi_{v_k}) \times \Pi_{k+i}^* d\eta_k$ (2), где η — нормальные координаты, v — колебательные квантовые числа. Функция кинетич. энергии T является квадратичной, а функция потенциальной энергии V включает тройные и четверные произведения координат η с коэф. α и β . В первом приближении β не учитываются, а при вычислении H_i используются $\psi_{v_k}(\eta_k)$ гармонич. осцилляторов. Тогда из (1)

следует, что антисимметричные колебания не взаимодействуют между собой и с другими колебаниями и поправки на анггармоничность равны для этих колебаний нулю. Ур-ние (1) решается по методу возмущений, причем ВФ первого приближения $\psi_{v_i}^{(1)}$ имеют вид линейных комбинаций ВФ гармонич. осцилляторов с коэф., зависящими от v_i , α и частот колебаний ν . Подстановка $\psi_{v_i}^{(1)}$ в (1) и (2) приводит к ур-нию, все элементы которого вычислены в явном виде. В него включаются уже и коэф. β . Его решение позволяет получить для энергии молекулы $\epsilon^{(2)}$ 6-членную ф-лу, дающую зависимость $\epsilon^{(2)}$ от ν , α , β , ν и применимую в отсутствие вырождения. Если уровень с $\nu = \nu_N$ вырожден, то эффект анггармоничности влечет за собой расщепление этого уровня на $\Sigma(\nu)$ компонент, $n^{(\nu)}$ — коэф. разложения приводимого представления уровня на неприводимые представления γ , которым соответствуют ВФ $\psi_s^{(\gamma)}$ ($s = 1, 2, \dots, \nu_N + 1$). Вычисленная из (2) и (1), при подстановке в интеграл (2) ВФ невырожденных колебаний и $\psi_s^{(\gamma)}$, энергия всей молекулы $\epsilon^{(2)}$ зависит от ν , α , β , ν , степеней вырождения и коэф. разложения $\psi_s^{(\gamma)}$ по ВФ вырожденного уровня. Полученная ф-ла для энергии подуровней, на которые расщепляется вырож-

денный уровень, сопоставлена с ф-лой Нильсона Nielson H. H., Phys. Rev., 1941, 60, 794). М. Ковнер 76301. О связи между колебаниями комплексных ионов или молекул в кристаллической решетке. Пуле (Sur le couplage des oscillations d'ions complexes ou de molécules dans la maille cristalline. Poulet Henri), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 5, 738—740 (франц.)

Потенциальная энергия системы N молекул определяется ф-лой $2V = q\lambda q$, q — нормальные координаты отдельной молекулы и λ — диагональная матрица. Однако при учете взаимодействия между молекулами $2V = q\Lambda q$ и вследствие связи между колебаниями матрица Λ недиагональна. Потенциальная энергия может быть приведена к диагональной форме $2V = \tilde{Q}\tilde{\Lambda}'\tilde{Q}$ с помощью преобразования $q = A\tilde{Q}$, \tilde{Q} — нормальные координаты связанных колебаний и $\tilde{\Lambda}'$ — диагональная матрица. Тензор поляризуемости решетки принимает вид $\partial\alpha/\partial Q_i = \sum_j (\partial\alpha/\partial q_j) a_{ij}$, где a_{ij} — элементы матрицы A . Из последней ф-лы следует, что способ алгебраич. сложения соответствует значениям a_{ij} , равным $+1$ или -1 , является неправильным и влечет за собой ошибку в определении абс. интенсивностей. В случаях сильных взаимодействий между колебаниями, при которых неприменим метод возмущений, учет этих взаимодействий влияет также на относительные интенсивности и степени деполаризации. М. Ковнер

76302. Расчет стандартных отклонений для межатомных расстояний в бензоле, основанный на спектроскопических данных. Сювин (Calculation of standard deviations for interatomic distances in benzene based upon spectroscopic data. Cyvin S. J.), Acta chem. scand., 1957, 11, № 9, 1499—1504 (англ.)

На основании опытных значений частот колебаний бензола, взятых из работы Бродерсена и Лангсета (РЖХим, 1957, 59934), определена система силовых постоянных в координатах симметрии s плоских колебаний. Десять величин g , равных изменениям всевозможных расстояний C—H, C—C, H—H при колебаниях, образуют приводимые представления группы D_{6h} . Разложение этих представлений на неприводимые позволяет установить связь между g и s и g и нормальными координатами Q : $g = V_s = CQ$; $C = VB$; $s = BQ$. Приводятся таблицы численных значений квадратов элементов матриц B и C , умноженных на M (M — масса атома углерода). Средние квадратичные отклонения расстояний C—H, C—C, H—H от равновесных вычислены по ф-ле $\overline{r^2} = \sum_i C_k^2 (h/8^2 \pi^2 \nu_i) \coth(h\nu_i/2kT)$. Определены численные значения $(r_k^2)^{1/2}$ при $T = 0$ 273, 298 и 323° K. М. Ковнер

76303. Систематика колебательных спектров ураниловых комплексов. Джонс (Systematics in the vibrational spect of uranyl complexes. Jones Llewellyn H.), Spectrochim. Acta, 1958, 10, № 4, 395—403 (англ.)

Предпринята попытка вычисления силовых постоянных связи U—O из данных по ИК-спектрам поглощения ураниловых комплексов. Показано, что рассмотрение UO_2^{2+} как свободного иона вносит в вычисленных значениях силовых постоянных ошибку $< 3\%$. Из эксперим. данных определены постоянные ангармоничности колебаний UO_2^{2+} , оказавшиеся приблизительно постоянными для разных комплексов (в $см^{-1}$): $X_{11} \approx -1,42$, $X_{12} \approx -5,62$, $X_{1a} \approx -0,14$, $X_{23} \approx -2,4$. Постоянные X_{3a} и X_{3b} приняты равными нулю. Предложенная система постоянных ангармоничности позволяет, по мнению автора, определять частоту ω_3 с ошибкой $< 4 см^{-1}$ и частоту ω_1 с ошибкой $< 10 см^{-1}$. Предсказана сильная зависимость частот колебаний U—O в UO_2^{2+} от расстояния U—O. В. Алексанян

76304. Потенциальная функция и нормальные координаты фтороформа. Фернандес-Бьярке, Франс, Моренльо (Función potencial y coordenadas normales del fluorofórm. Fernández Bjaerke J., Herranz J., Morcillo J.), An. Real soc. esp. fis. y quim., 1957, A53, № 11-12, 235—248 (исп.; реф. англ.)

В ИК-спектре поглощения газообразного CF_3H наблюдаются частоты 3035, 1140, 700, 1377, 1157 и 507,6 $см^{-1}$. Они сопоставлены с частотами, наблюдаемыми другими авторами в ИК-спектрах и спектрах комб. рас. Для определения силовых постоянных и формы колебаний составлены вековые ур-ния типов симметрии A и E группы C_{3v} , причем приняты значения для связей и углов C—H 1,098, C—F 1,332 Å, FCF 108° 48', FCH 110° 8', найденные из микроволнового спектра в работе Гоша и др. (Ghosh S. N. и др., J. Chem. Phys., 1952, 20, 605). Для расчета использованы также частоты ИК-спектра газообразного CF_3D , найденные Поло и Вильсоном (РЖХим 1954, 30231). По методу последовательных приближений получены следующие численные значения силовых постоянных в координатах симметрии: A C—H $5,0240 \cdot 10^5$ $дин/см$, C—H, C—F $1,2673 \cdot 10^5$ $дин/см$, C—H, S_3 $-0,3141 \cdot 10^{-3}$ $дин$, C—F $7,4403 \cdot 10^5$ $дин/см$, C—F, S_3 $-0,4475 \cdot 10^{-3}$ $дин$, S_3 $1,8736 \cdot 10^{-11}$ $дин/см$. $S_3 = M(a_1 + a_2 + a_3) + N(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3)$, $M = 2N \cos \psi$, $N = (3 + 12 \cos^2 \psi)^{-1}$, α, β — изменение углов FCF и HCF, ψ — изменение двугранного угла между плоскостями FCF и HCF; E C—F $5,3154 \cdot 10^5$ $дин/см$, C—F, HCF $0,6464 \cdot 10^{-3}$ $дин$, C—F, FCF $-0,5682 \cdot 10^{-3}$ $дин$, HCF $0,7963 \cdot 10^{-11}$ $дин. см$, HCF, FCF $-0,2109 \cdot 10^{-11}$ $дин. см$, FCF $1,5552 \cdot 10^{-11}$ $дин. см$. При этих силовых постоянных достигнуто почти полное совпадение вычисленных и наблюдаемых частот, причем частоты 3035, 1140, 700 $см^{-1}$ отнесены к типу симметрии A , а частоты 1377, 1157, 507 $см^{-1}$ к E . Соответствующими частотами CF_3D являются 2257, 1111, 693, 1210, 977, 502 $см^{-1}$. Приводится таблица численных значений силовых постоянных в естественных колебательных координатах. Даны численные значения элементов матриц L , L^{-1} , $L^{-1}U$, связывающих координаты симметрии S с нормальными Q : $S = LQ$; $Q = L^{-1}S$; U — матрица коэф. симметрии. М. Ковнер

76305. Взаимодействие маятниковых колебаний групп CH_2 одной молекулы или разных молекул в ряду n -парафинов. Снайдер (Intramolecular and intermolecular coupling of CH_2 rocking modes in n -paraffins. Snyder Robert G.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 969—970 (англ.)

Ранее было найдено (РЖХим, 1957, 3483), что полоса маятниковых колебаний групп CH_2 при 725 $см^{-1}$ в спектрах кристаллич. n -парафинов расщеплена. Исследование ИК-спектров n -парафинов ($n = 20, \dots, 29$) при -160° показало, что расщеплены в той или иной степени в зависимости от симметрии и другие полосы маятниковых колебаний CH_2 -групп. Для орторомбич. структур, характерных для n -парафинов с нечетным n , расщепление минимально у полос колебаний со средним значением K (K — порядок колебания) и расчет регулярно при продвижении в сторону длинных или коротких волн. Для монокл. структур (четные $n \leq 26$) общая картина спектра такая же, с тем различием, что расщепление в этом случае меньше. Для трикл. структур (четные $n \leq 26$) расщепление отсутствует у полос всех колебаний с $K \leq 15$, включая характеристич. колебание с $K = 1$. Из эксперим. данных вычислены параметры a и b ур-ния $\Delta(\omega^2)_{n,k} = a + 2b \cos \psi_{n,k-2}$ для величины расщепления в орторомбич. структурах, обусловленного взаимодействием колебаний групп CH_2 . Исследовано также влияние t -на на положение полос CH_2 . Найдено, что при понижении

тры компоненты полосы характеристич. колебания ($k=1$) смещаются в сторону коротких волн, в то время как компоненты полос других колебаний смещаются в противоположную сторону. В. Александрия 76306. Средние амплитуды валентных колебаний C—H stretching. Cyvin S. J., Acta chem. scand., 1958, 12, № 2, 233—238 (англ.).

Без учета температурной зависимости, ангармоничности и взаимодействия с другими колебаниями вычислены средние квадратичные амплитуды (u^2) вал. кол. C—H в молекулах ацетилена, бензола, формальдегида, этилена, аллена, циклопропана, хлорметана, этана и метана. Расчеты произведены в четырех приближениях, в которых учитываются силовые постоянные взаимодействия всех связей C—H; связей C—H, образованных одним атомом C; только диагональные силовые постоянные связей C—H; только диагональные члены в кинематич. коэф. Вычисленные во всех четырех приближениях значения и весьма близки. Во всех приближениях получены общие ф-лы, выражающие (u^2) через силовые постоянные и массы атомов. Приводятся численные значения частот вал. кол. C—H, использованные для вычисления силовых постоянных. Их характеристич. значения в различных молекулах (10^6 дн/см) соответствуют характеристич. значениям в (А): 4,4—0,0800; 4,6—0,0791; 4,8—0,0783; 5,0—0,0775; 5,2—0,0767; 5,4—0,0760; 5,6—0,0753; 5,8—0,0746; 6,0—0,0740; 6,2—0,0734. М. Ковнер

76307. Интенсивности колебаний в метане. Mills Ian M., Molec. Phys., 1958, 1, № 2, 107—122 (англ.; рез. франц., нем.).

При помощи ранее разработанного метода Поппля и Шонфилда (РЖХим, 1958, 3496) выполнен расчет интенсивностей колебаний ν_2 и ν_4 в CH_4 во втором приближении теории возмущения. Полученные значения I_i находятся в качестве согласия с эксперим. данными, превышая их в ~ 3 раза. Это расхождение приписывается тому, что в расчете не учитывались f и более высокие гармоники в разложении поля ядер по шаровым функциям. Найдено, что для колебания ν_2 в отличие от ν_4 , вычисленные величины μ_{CH} и $\epsilon = -\partial \mu_{\text{CH}} / \partial r$ имеют противоположные знаки, что подтверждается произведенным автором анализом эксперим. данных. В. Александрия

76308. Интенсивности колебаний. IX. C_2F_6 . Новые результаты и пересмотр старых данных. Милс, Персон, Шерер, Крофорд (Vibrational intensities. 9. C_2F_6 ; extension and revision. Mills I. M., Person W. B., Scherer J. R., Crawford Bryce, Jr.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 5, 851—853 (англ.).

Заново рассмотрены ранее полученные данные по интегральным интенсивностям A_i ИК-полос поглощения C_2F_6 (РЖХим, 1955, 45295) с учетом численной ошибки, допущенной в них, и новых данных по A_i полосы 217 см^{-1} (ν_9). Вычисленные значения $\mu_{\text{C—F}}$ лучше согласуются с литературными данными по другим фторуглеводородам. Часть VIII см. РЖХим, 1958, 45661. В. Александрия

76309. Влияние условий измерения на регистрируемую интенсивность полос в колебательных спектрах в зависимости от ширины и формы. Ландсберг Г. С. (Influence des conditions de mesure sur l'intensité enregistrée des bandes dans les spectres de vibration en fonction de leur largeur et de leur forme. Landsberg G. S.), Proc. Colloquium Spectroscopium. Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 640—647 (франц.; рез. англ.).

Обсуждается проблема получения воспроизводимых

значений интенсивностей (интегральных и в максимуме) линий в спектрах комб. расс. Влияние условий освещения исключается путем проведения измерений относительно в-ва, принятого в качестве стандарта. Сформулированы условия, при которых возможны измерения интенсивностей в максимуме $I(\text{макс.})$ и интегральных интенсивностей I_∞ с требуемой точностью. Предложен также метод оценки ширины линий комб. расс., основанный на сравнении отношения $I_\infty / I(\text{макс.})$ исследуемой линии с отношениями $I_\infty / I(\text{макс.})$ для ряда принятых в качестве стандартов линий различной ширины, измеренных при помощи эталона или спектрографа с большой разрешающей силой. При помощи описанной методики измерены $I(\text{макс.})$ и I ширины и степени деполаризации линий в спектрах комб. расс. примерно 150 специально синтезированных углеводородов. Большинство методов, применяемых для исключения влияния аппаратной функции на результаты измерений в ИК-спектрах, основано на не всегда оправдывающемся предположении, что все полосы в ИК-спектрах имеют одинаковую форму. Исключать влияние ширины щели лучше, уменьшая ее, хотя при этом возрастает случайная ошибка в результате изменения отношения сигнала и фона в неблагоприятную сторону. Целесообразнее исключение влияния щели на контур полосы графич. методом Релея. Подчеркивается важность выработки стандартных условий для получения ИК-спектров. В. Александрия 76310. Спектры комбинационного рассеяния гексакарбониллов элементов VI группы. Данти, Коттон (Raman spectra of group VI hexacarbonyls. Danti Alfred, Cotton F. Albert), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 736 (англ.).

Получены спектры комб. расс. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (I), $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (II) и $\text{W}(\text{CO})_6$ (III) в хлороформе и дано следующее отнесение частот (1-я цифра для I, 2-я для II, 3-я для III, см^{-1}): ν_1 63,3; 62,4; 64,7; ν_2 (ν_4) 379,4; 404,1; 431,5; ν_3 2020,5; 2021,7; 2015,2; ν_5 2062,8; 2119,1; 2121,3; ν_6 137,1; 135,7; 137,4; ν_7 399,2; —; —; в ИК-спектре I в области 85—150 см^{-1} поглощения не обнаружено. М. Дяткина

76311. Спектр комбинационного рассеяния тетрагидрофторфосфина никеля. Вудворд, Холл (Raman spectrum of tetrakis(trifluorophosphine)-nickel. Woodward L. A., Hall J. R.), Nature, 1958, 181, № 4612, 831—832 (англ.).

В спектре комб. расс. $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ найдены 3 резко поларизованные линии (954, 534, и 195 см^{-1}), отнесенные соответственно к вал. кол. PF_3 , симм. деф. кол. PF_3 и вал. кол. Ni—P . Остальные линии деполаризованы, что свидетельствует о принадлежности молекулы к группе симметрии T_d . Вычисленное на основе простой валентно-силовой модели значение силовой постоянной связи Ni—P $k = 2,71 \cdot 10^8$ дн/см близко к k в тетракарбониле никеля и находится в области значений, обычных для ординарных связей, что противоречит представлениям о двойном характере связи Ni—P (Wilkinson G., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 53, 5501). В. Александрия

76312. Спектры комбинационного рассеяния некоторых соединений, содержащих кремний и серу. Гоббо, Хирземан (Raman-Spektren einiger Silicium-Schwefelverbindungen. Goubeau J., Hiersemann W. D.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 290, № 5-6, 292—301 (нем.).

Получены спектры комб. расс. $(\text{CH}_3)_2\text{SiSH}$ (I), Cl_2SiSH (II), $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2$ (III), $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_2$ (IV), $(\text{CH}_3)_2\text{SiS}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (V) и $\text{Cl}_3\text{SiS}_2\text{SiCl}_2$ (VI). Спектры I и $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ очень похожи, причем различие частоты скелета $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}$ на $\pm 4 \text{ см}^{-1}$ указывает, что группа SH выступает как псевдоатом Cl. Это под-

тверждается подобием частот в спектрах SiCl_4 и II. Найдено также общее подобие спектров III и IV, относящихся к молекулам с симметрией C_{2v} . В каждом из спектров наблюдается расщепление соответствующих частот скелета Cl_2SiSi и $(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}$. Сравнительно малое расщепление ν (SiSiSi) (47 см^{-1} в III и 21 см^{-1} в IV) показывает близость угла SiSiSi к 90° . Характер расположения линий в спектрах III, IV и I, II также указывает на близость силовых постоянных в силан- и дисилантианах. Рассмотрение спектров комб. расс. циклодисилантианов $[(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}]_2$ и $(\text{Cl}_2\text{SiSi})_2$ с кольцом Si_2S_2 позволило сделать заключение о плоской структуре кольца с центром симметрии. При переходе от линейного дисилантиана к циклическому в спектрах наблюдается повышение ν (симм.) (SiSiSi) и понижение ν (асимм.) (SiSiSi) приблизительно в той же степени, как и при переходе от пропана к циклобутану.

Ю. Егоров

76313. Спектры комбинационного рассеяния и молекулярное строение некоторых ароматических аминокарбонильных соединений. Финкельштейн А. И., Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 7, 323—328

Исследованы спектры комб. расс. и УФ-спектры поглощения р-ров кетона Михлера (I) и *n*-диметиламинобензальдегида (II) в ацетоне и CCl_4 . Наблюдается значительное снижение частоты колебания карбонильной группы по сравнению с обычными значениями, что приписывается понижению порядка связи в карбонильной группе. Резкое повышение интенсивности линий карбонильной группы и ароматич. кольца в спектре комб. расс. I объясняется смещением УФ-полос поглощения в сторону длинных волн и дальнейшим увеличением их интенсивности под влиянием диметиламинной группы, что особенно важно в случае в-в, поглощающих возбуждающую линию ртути. Аналогичное явление, выраженное несколько слабее, наблюдается у II. Для расчета оптимальной кон-ии в-ва при съемке спектров комб. расс. в области слабого поглощения возбуждающей линии предложена приближенная ф-ла $C_{\text{опт}} = 1/2,3 \text{ kd}$, где k — коэф. поглощения при данной длине волн, d — толщина поглощающего слоя, равная половине высоты конуса рассеяния, определяемого шириной сосуда и фокусным расстоянием конденсорной линзы. При выводе ф-лы не учитывался свет, отраженный от стенок, флуоресценция и сплошной фон лампы. В. Александрия

76314. Инфракрасный спектр двухступенчатого холодного пламени ацетальдегида. Donovan (Infrared spectrum of the two-stage cool flame of acetaldehyde. Donovan Russell E.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 324—326 (англ.)

Исследован ИК-спектр испускания и поглощения двухступенчатого холодного пламени ацетальдегида (I) в воздухе в различных зонах горения. Наблюдались полосы CO_2 4,3, CO 4,8, H_2O 6, CH_4 7,67, H_2CO 6,65 и 7,8 μ . Полосы I в первой и второй ступени пламени остаются значительной интенсивности. Это позволяет при сравнении с пламенем диэтилового эфира сделать вывод, что по всей вероятности I является промежуточным продуктом в двухступенчатом холодном пламени диэтилового эфира.

Е. Москвитина

76315. Исправление к статье: Эггерс, Аренд «Интенсивности в инфракрасном спектре $\text{CO}^{16}\text{O}^{18}$ и моменты связей». Эггерс (Erratum. Eggers David F.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 512 (англ.)

K PЖХим, 1958, 38643.

76316. Интегральная интенсивность полосы $\text{C}\equiv\text{N}$ в инфракрасных спектрах растворов бензонитрилов в различных растворителях. Браун (The integrated intensity of the infrared $\text{C}\equiv\text{N}$ band of benzonitriles in

various solvents. Brown Theodore L.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 794—797 (англ.)

Измерена интегральная интенсивность полосы вал. кол. $\text{C}\equiv\text{N}$ в ИК-спектрах р-ров бензонитрила, *n*-аминобензонитрила, *n*-метоксибензонитрила, *n*-метилбензонитрила, *m*-метилбензонитрила, *n*-фторбензонитрила, *n*-хлорбензонитрила и *n*-нитробензонитрила в гексане, тетрагидрофуране, CCl_4 , хлороформе и в CCl_4 , содержащем 10% пиридина. Установлено, что интенсивность полосы $\text{C}\equiv\text{N}$ существенно сильно зависит от природы р-рителя. В то же время относительные интенсивности полосы $\text{C}\equiv\text{N}$ в ряду исследованных соединений не зависят от р-рителя. Предполагается, что растяжение связи $\text{C}\equiv\text{N}$ увеличивает долю ионной структуры (A). В этом случае заместители в кольцо, обладающие электронодонорными свойствами, должны способствовать увеличению интенсивности полосы $\text{C}\equiv\text{N}$, что находится в согласии с эксперим. данными. Предпринята попытка установить колич. связи между интенсивностью полосы $\text{C}\equiv\text{N}$ и другими свойствами ароматич. группы. Показано, что в некоторых случаях имеет место линейная зависимость между интенсивностью полосы $\text{C}\equiv\text{N}$ и константой замещения σ^+ заместителей бензольного кольца в р-циях, идущих по электронофильному механизму.

В. Александрия

76317. Частоты и интенсивности в инфракрасном спектре четыреххлористого углерода. Лисица М. П., Малинко В. Н., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 4, 455—467

Исследован ИК-спектр поглощения жидкого CCl_4 в области $470\text{—}12\,500 \text{ см}^{-1}$ и измерены частоты и интегральные интенсивности поглощения всех наблюдаемых полос. Область основной полосы ν_3 и ее первого обертона изучена также в спектре пара. Из двух компонент резонансного дублета в области ν_3 спектра жидкости первая ($762,0 \text{ см}^{-1}$) отнесена к составному тону $\nu_1 + \nu_4$, вторая ($784,0$) — к основному тону ν_3 . В спектре пара наблюдается резкое изменение отношения интегральных интенсивностей этих компонент от 1:1,3 к 1:2,9 с одновременным общим уменьшением интенсивности поглощения. Наблюдаемое относительное понижение интенсивности обертона $\nu_1 + \nu_4$ в спектре пара объясняется уменьшением вероятности резонансной передачи энергии от колебания ν_3 к колебанию $\nu_1 + \nu_4$ в связи с понижением межмолекулярного взаимодействия при переходе жидкость — пар. Полоса $\nu_1 + \nu_4$ в спектре пара расщеплена на 5 компонент, появление четырех из которых ($761,0$; $764,5$; $768,0$ и $772,0 \text{ см}^{-1}$) авторы объясняют изотопич. расщеплением. Пятая компонента ($778,5 \text{ см}^{-1}$) отнесена к переходу $\nu_3 + \nu_1 - \nu_1$. Изотопич. расщепления перехода $\nu_3 + \nu_1 - \nu_1$ не наблюдается. Дана идентификация всех остальных наблюдавшихся полос.

В. Александрия

76318. Интенсивность основного валентного колебания S—H. Димеризация меркаптанов. Сперр, Байерс (The intensity of the S—H stretching fundamental; dimerization of mercaptans. Spurr Robert A., Byers H. Franklin), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 4, 425—428 (англ.)

Измерена интегральная интенсивность полосы вал. кол. S—H в ИК-спектрах р-ров этантиола, пропантиола-1, пропантиола-2, бутантиола-1, 2-метилпропантиола-2 и тиофенола в CCl_4 . Найдено, что значения интегральной интенсивности полосы S—H существенно зависят от кон-ии р-ра, увеличиваясь с ростом последней. Контур полосы становится при этом асимметричным: появляется дополнительный пик с длинно-

волновой стороны, высота которого растет с увеличением конц-ии. Этот пик приписывается димерам тиоспиртов, в которых молекулы связаны между собой водородной связью.

В. Александрия
76319. Сравнительное исследование влияния растворителей на частоты валентных колебаний некоторых связей X—H и X—D методом инфракрасных спектров. Жозьен, Лакомб, Лейкнам (Compt. rend. par spectroscopie infrarouge des effets de solvants sur les fréquences de valence de quelques vibrateurs X—H et X—D. Josien Marie-Louise, Lascombe Jean, Leicknam Jean-Pierre), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 9, 1418—1420 (франц.)

Определены величины относительных смещений $\Delta\nu/\nu(\text{газ}) = (\nu(\text{газ}) - \nu(p-p))/\nu(\text{газ})$ полос вал. кол. O—H, Cl—H, N—H, O—D, Cl—D, N—D фенола, хлористого водорода, пиррола и их дейтероаналогов при переходе от спектра газа к спектрам р-ров в CCl_4 , n -гексане, CS_2 , хлорбензоле, бензоле, толуоле, o -ксилоле, m -ксилоле, мезитиле, псевдокумол, нитробензоле и дибуттиловом эфире. В случаях инертных р-рителей величины $\Delta\nu/\nu(\text{газ})$ одинаковы для связей X—H и X—D. Относительные смещения $\Delta\nu/\nu(\text{газ})$ в спектрах р-ров, когда р-рители являются акцепторами протонов, одинаковы для фенола, различаются для некоторых р-рителей в случае хлористого водорода и всегда различны в случае пиррола. Высказано предположение, что замена H на D в комплексе пиррола с р-рителем приводит к изменению силового поля, с чем и связано наблюдаемое различие величин $\Delta\nu/\nu(\text{газ})_{\text{N—H}}$ и $\Delta\nu/\nu(\text{газ})_{\text{N—D}}$. В. Александрия

76320. Влияние растворителя на интенсивность в инфракрасных спектрах. Браун (The solvent effect in infra-red intensities. Brown Theodore L.), Spectrochim. acta, 1957, 10, № 2, 149—153 (англ.)

Электрический момент молекулы растворенного в-ва рассматривается как функция от $\mu(\text{газ})$, диэлектрич. постоянной р-рителя ϵ_m , растворенного в-ва ϵ_s и структурного фактора g , зависящего от формы молекулы и расположения ее диполя. Показано, что если пренебречь зависимостью g от нормальной координаты и диэлектрич. постоянной, отношение интегральных интенсивностей ИК-полос в двух разных р-рителях равно $A_2/A_1 = (n_{m1}/n_{m2}) \cdot (\partial\mu_s/\partial\mu(\text{газ}))^2 / (\partial\mu_{s1}/\partial\mu(\text{газ}))^2$, где n_{m1} и n_{m2} — показатели преломления р-рителей. Для сопоставления теоретич. ур-ния с эксперим. автор использует предложенное Франком (Frank F. C., Proc. Roy. Soc., 1935, A152, 171) эмпирич. соотношение $\mu_s = [1 + c - c/n_{m2}^2]\mu(\text{газ})$, где c — параметр, определяемый геометрией молекулы. Проверка выведенного ур-ния по результатам измерения интенсивности ИК-полос $\text{C}\equiv\text{N}$ (n -метилбензонитрил, n -фторбензонитрил), O—H и $\text{C}\equiv\text{N}$ (пропаргильовый спирт в р-рах в n -гексане, CCl_4 , C_2Cl_4 и CHCl_3) показала его пригодность по крайней мере для качеств. интерпретации опытных данных. Отмечается непараллельность хода изменения интенсивностей и величин смещения частот полос в разных р-рителях. В. Александрия

76321. Межъядерное расстояние и l -удвоение в сероуглероде. Гантер, Уиггинс, Ранк (Internuclear distance and l -type doubling in carbon disulfide. Guenther A. H., Wiggins T. A., Rank D. H.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 682—687 (англ.)

Используя аппаратуру высокого разрешения и технику точного измерения длин волн в близкой ИК-области (РЖХим, 1957, 29608; 1958, 14255), авторы произвели анализ вращательной структуры полос $3\nu_2$ и $\nu_2 + 3\nu_2 - \nu_2$ молекулы CS_2^{32} . Измерено ~ 275 вращательных линий в обеих полосах и вычислены мол. постоянные (см^{-1}): $B_{000} = 0,109099 \pm 0,000023$; $a_1 = -0,000156$; $a_2 = -0,000256$; $a_3 = 0,000711$; $D_{000} = (1,05 \pm 0,36) \cdot 10^{-8}$; $q_{010} = 6,4 \cdot 10^{-6}$; $q_{013} = 6,7 \cdot 10^{-5}$.

Для вычисления a_1 использованы ранее опубликованные данные (см. ссылку выше). На основании полученных результатов для связи C—S в CS_2 вычислено $r_e = 1,5532 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ и проведено сравнение с аналогичными величинами в молекулах CS и OCS с точки зрения разницы величин электроотрицательности O и S. В. Юнгман

76322. Колебательные спектры молекул и комплексных ионов в кристаллах. Х. H_2S и D_2S . Реддинг, Хорниг (Vibrational spectra of molecules and complex ions in crystals. X. H_2S and D_2S . Redding F. P., Hornig D. F.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1024—1030 (англ.)

Изучены ИК-спектры поглощения трех кристаллич. фаз H_2S (III, II и I) соответственно при t -рах 66, 112 и 140°K в области 5—25 μ . ИК-спектр D_2S изучался только в фазе III. Спектры фазы III состоят из очень резких линий, что свидетельствует об упорядоченности структуры кристалла. По всей вероятности они имеют гранецентр. куб. решетку с восемью молекулами в элементарной ячейке симметрии D_{4h} . Обсуждается структура фазы III. Спектры в фазах I и II состоят из широких полос, что указывает на беспорядочность расположения водородных атомов. Приведены все частоты и дано их отнесение. Спектры кристаллов указывают, что основные частоты D—S в газовой фазе должны быть очень близки к $\nu_2 = 855$ и $\nu_3 = 1910 \text{ см}^{-1}$. Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 27628. Е. Москвитина

76323. Спектр поглощения смесей $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ в жидком состоянии от 0,8 до 30 μ . Чекальди, Голдман, Рот (Le spectre d'absorption des mélanges $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ à l'état liquide entre 0,8 μ et 30 μ . Ceccaldi M., Goldman M., Roth E.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 623—631 (франц.; рез. англ.)

Изучены ИК-спектры поглощения жидких H_2O (I) D_2O (II) и их смесей различного состава. В области основных частот обнаружены полосы (в см^{-1}): в спектре I 1645 ν_2 , 3400 ν_2 , (3280) ν_1 (налагается на полосу ν_2), 760 ν_L (межмолекулярное либрационное колебание), 2135 $\nu_2 + \nu_L$; в спектре II 1220 ν_2 , 2500 ν_2 , (2389) ν_1 , 595 ν_L , 1550 $\nu_2 + \nu_L$; в спектре HDO, образующейся в смесях I и II, 2500 ν_1 , 1460 ν_2 , 3400 ν_2 . Непосредственному наблюдению полос ν_L 680 и $\nu_2 + \nu_L$ 1820 в спектре HDO мешает сильное наложение поглощения I и II. Б. Головнер

76324. Инфракрасные спектры различного типа неорганических соединений окиси азота. Хиббер, Ян (IR-Spektren verschiedener Typen anorganischer Stickoxyd-Verbindungen. Hieber W., Jahn A.), Z. Naturforsch., 1958, 13b, № 3, 195—197 (нем.)

Исследованы ИК-спектры поглощения различных типов неорганич. соединений NO. В спектрах соединений нитрозония (типа $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$) полоса NO, в согласии с данными по спектрам комб. расс., расположена в области 2300—2350 см^{-1} . В спектрах нитрозоцианидов и нитрозилгалогенидов полоса NO смещена в область меньших частот из-за увеличения двойного характера связи M—N. В соответствии с этим величина смещения пропорциональна формальному отрицательному заряду на комплексном ионе. В спектре нитрозилселената $\text{Fe}(2+)$, в котором группа NO не несет формального заряда, полоса NO расположена при 1853 см^{-1} . Понижение ν_{NO} связано с проявлением координационной связи Fe—NO. При переходе к соединениям типа M^+NO^- (натрий- и барийнитрозил) полоса NO вновь смещается в сторону больших частот (2228 см^{-1}). На примере нитрозилгалогенидов кобальта и железа проведено сравнение теоретич. числа активных частот NO в ИК-спектре с эксперимен-

тально наблюдаемыми. Установленное соответствие свидетельствует о правильности приписываемых этим комплексам структур.

76325. Инфракрасные спектры безводных нитратов переходных металлов. Аддисон, Гейтхаус (The infrared spectra of anhydrous transition metal nitrates. Addison C. C., Gatehouse B. M.), Chemistry and Industry, 1958, № 16, 464—465 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения твердых безвод. нитратов Cd (I), Cu (II) и Zn (III) и паров II и III. В спектре I наблюдаются полосы при 1366, 802 и 751 см^{-1} и слабая полоса 1028 см^{-1} , соответствующие колебаниям ν_3 , ν_2 , ν_4 и ν_1 иона NO_3^- . В соответствии с этим авторы заключают, что связь $\text{Co} \cdots \text{NO}_3$ ионного типа. В спектре II наблюдаются интенсивные полосы в областях 1592—1504 см^{-1} и 1289—1264 см^{-1} , соответствующие колебаниям ν_4 и ν_1 координированной нитрогруппы, и интенсивная полоса при 1016 см^{-1} , соответствующая колебаниям ν_2 группы ONO_2 . Спектр газа проще и не обнаруживает характерного для спектра твердых соединений расщепления полос ν_4 , ν_1 , ν_2 и ν_6 . Полученные данные свидетельствуют о ковалентном характере связей в II. В спектре III также наблюдались особенности, свидетельствующие о частично ковалентном характере связей этого соединения.

76326. Аномалии в инфракрасных спектрах неорганических соединений, полученных методом дисков с KBr. Меллош, Калбус (Anomalies in the infrared spectra of inorganic compounds prepared by the potassium bromide pellet technique. Meloche Villiers W., Kalbus Gene E.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, № 2, 104—111 (англ.)

Исследованы ИК-спектры ~90 неорганич. солей. Установлено, что для ряда сульфатов, нитратов и для роданида аммония наблюдаются различия в спектрах образцов, полученных в виде прессованных дисков с KBr и пасты в нуйоле, обусловленные, по-видимому, обменом анионов между KBr и исследуемым соединением и ориентацией под давлением при прессовании. Так, диски с $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ после прессования темнеют и показывают новую полосу поглощения при 10,2 μ . У NH_4SCN наблюдаются изменения спектра, свидетельствующие об обмене анионов, при смешении с KBr в присутствии р-рителя. Показано, что основным фактором, обуславливающим обмен, является влага, адсорбированная на поверхности образца и KBr. Влияние давления на спектры выражается в смещении полосы 12,3—12,6 μ до 12,0 μ для $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

76327. Исследование инфракрасных спектров комплексов Mg^{2+} с аденозинфосфатами. Эпп, Рамасарма, Уэттер (Infrared studies on complexes of Mg^{++} with adenosine phosphates. Epp Agnes, Ramasarma T., Wetter L. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 724—727 (англ.)

Исследованы ИК-спектры в области 650—4000 см^{-1} аденозинтри-(I), аденозинди-(II), аденозин-5-монофосфата (III), инозинтри-(IV), инозинди-(V) и инозин-монофосфата (VI) и их комплексы с Mg^{2+} . Сделано отнесение наблюдаемых частот к группам $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, PO_3^{2-} , P^+-O^- , $\text{C}-\text{O}$, $\text{P}=\text{O}$, ароматич. кольцу, NH , $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{N}^+$. При комплексообразовании Mg^{2+} с I и II в спектрах последних полосы в области 900—915 см^{-1} , отнесенные к $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, смещаются на 10—25 см^{-1} в сторону больших частот и появляются полосы средней интенсивности в области 1680—1685 см^{-1} , отнесенные к группе $\text{C}=\text{N}^+$ в положение 7 кольца пурина. В спектрах комплексов IV и V наблюдаются аналогичные изменения в области 900—915 см^{-1} , но интенсивная полоса $\text{C}=\text{O}$ инозина 1685 см^{-1} не позволяет наблюдать изменения спектра

в этой области. Сделан вывод, что группы $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ кольца пурина I и II участвуют в образовании комплекса с Mg^{2+} , однако остается неясным, являются ли комплексы внутри- или межмолекулярными. Спектры комплексов III и VI свидетельствуют о взаимодействии между Mg^{2+} и группой PO_3^{2-} .

76328. Инфракрасные спектры поглощения неорганических координационных комплексов. IX. Инфракрасные спектры оксалатных комплексов. Шмелз, Миядзава, Мидзусима, Лейн, Куальяно (Infra-red absorption spectra of inorganic co-ordination complexes — IX. Infra-red spectra of oxalate complexes. Schmelz M. Judith, Miyazawa Tatsuo, Mizushima San-ichiro, Lane T. J., Quagliano J. V.), Spectrochim. acta, 1957, 9, № 1, 51—58 (англ.)

Измерены ИК-спектры в интервале 2—35 μ оксалатов ряда металлов и произведено отнесение наблюдаемых полос поглощения на основании расчета нормальных колебаний свободного оксалатного иона. 3 полосы поглощения отнесены к ν (асимм.) ($\text{O}-\text{C}-\text{O}$), ν (симм.) ($\text{O}-\text{C}-\text{O}$) и δ ($\text{O}-\text{C}-\text{O}$). У $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ эти частоты соответственно имеют значения 1640, 1329 и 774 см^{-1} ; у оксалатов K, Li, Ca и Ba — приблизительно 1610, 1314 и 775 см^{-1} . Определены ИК-спектры оксалатных комплексов $\text{Fe}(3+)$, $\text{Co}(3+)$, $\text{Al}(3+)$, $\text{Pd}(2+)$ и $\text{Cu}(2+)$. На основании сравнения их спектров со спектрами оксалатов щел. металлов и диметиллоксалата сделано отнесение наблюдаемых полос поглощения. Вследствие того, что карбоксилатные частоты комплексов являются промежуточными между их значениями для оксалатов щел. металлов и диметиллоксалата, сдвиг ν (симм.) и ν (асимм.) ($\text{O}-\text{C}-\text{O}$) по отношению к частотам оксалата натрия принят за меру ковалентности связи металл — кислород. Часть VIII см. РЖХим, 1957, 22002.

76329. Частоты колебания замещенных ионов аммония. Стоун, Крейг, Томпсон (Vibrational frequencies of substituted ammonium ions. Stone P. J., Craig Cymerman J., Thompson T. W.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 52—54 (англ.)

Получены ИК-спектры в области 600—4000 см^{-1} следующих твердых солей вторичных и третичных аминов: гидрохлоридов диэтиламина, дибензиламина, пиперидина, морфолина, N-метилпиперидина, N-этилморфолина, бензилдиметиламина, N-бензилпиперазина, N-бензилморфолина, триэтиламина, пиридина; дигидрохлорида пиперазина и гидройодида триамина. Найдены характеристич. частоты группы $>\text{NH}_2^+$ 2920 см^{-1} (симм. вал. кол.), 2800 см^{-1} (асимм. вал. кол.), 1600 см^{-1} (деф. кол.) и группы $>\text{NH}^+$ 2330—2680 см^{-1} (вал. кол.). Отнесение подтверждено измерением спектров дейтерированных соединений. Показана зависимость между частотой деф. кол. $>\text{NH}_2^+$ и параметром Тафта σ^* .

76330. Донорные характеристики карбонильной группы. Куз (The donor characteristics of the carbonyl group. Cook Denys), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 49—55 (англ.)

Для большой группы соединений различного строения, содержащих карбонильную группу, исследована связь между потенциалом ионизации карбонильной группы I_{CO} , характеризующим ее донорные свойства, и частотой полосы $\text{C}=\text{O}$, частотой полосы HCl , растворенного в карбонильном соединении (КС), и частотой полосы валентного колебания $\equiv\text{C}-\text{H}$ фенилацетилена, растворенного в КС. Найдено, что величины I_{CO} , $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, ν_{HCl} и $\nu_{\equiv\text{C}-\text{H}}$ линейно зависят друг от друга, причем КС распадаются на две группы, представ-

ленные на графиках двумя отдельными прямыми с положительными наклонами. В одной из этих групп влияние заместителей на связь C=O носит чисто индуктивный характер. Вторую группу составляют соединения, где заместители сопряжены с карбонильной группой. Установленная связь между ν_{CO} и ν_{NCS} (ν_{C-N}) может быть использована для оценки значения ν_{CO} в неисследованных соединениях, а также для установления наличия сопряжения в исследуемых соединениях. В. Александрия

76331. Валентные колебания в конденсированных системах. Связи, содержащие водород. Бенсон, Дриккамер (Stretching vibrations in condensed systems: especially bonds containing hydrogen. Benson A. M., Jr, Drickamer H. G.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1164—1174 (англ.)

Измерены изменения частот вал. кол. $\Delta\nu$, происходящие в ИК-спектрах при высоких давлениях и при переходе от жидкого состояния к газообразному ($\Delta\nu(j-g)$). Оба вида изменений симбатны. Составлена таблица значений $\Delta\nu$ для вал. кол. СН циклопентана (I), n -C₄H₉ССН (II), CH₃Cl (III), CH₂Cl₂ (IV), CHCl₃ (V), цис-(VI), транс-(VII), асимм.-C₂H₂Cl₂ (VIII), CH₂Br₂ (IX), CH₃J (X), растворенных в CS₂ и CFCl₃ при давл. 700, 1600, 3550, 6350, 9250 атм. Аналогичные данные приводятся также для некоторых колебаний CF, CO, OH, NH, SH и некоторых обертонов. Для вал. кол. СН в I, III—VII, IX, X, CH₃J (XI) и 1-гексина, растворенных в CFCl₃, CCl₄, CS₂, получены значения $\Delta\nu(j-g)$. Построены кривые зависимости $\Delta\nu$ от давления, $\Delta\nu(j-g)$ от р-рителя и разностей значений для симм. и антисимм. кол. групп CH₂ от давления. Различия в значениях $\Delta\nu$ для обоих колебаний объясняются изменением угла HCH под действием межмолекулярных сил. Измеренные $\Delta\nu$ согласуются с теорией Бауэра и Мага (Bauer E., Magat M., J. phys. et radium, 1938, 9, 319) в случаях CO и CF, но не согласуются с ней в случаях OH, NH, CH. Для теоретич. объяснения наблюдаемых эффектов получена ф-ла, выражающая изменение частоты через первую и вторую производные от энергии E межмолекулярных взаимодействий по длине связи. E складывается из энергий отталкивания и индукционного, дисперсионного и ориентационного эффектов. В ряду CFCl₃, CCl₄, CS₂ значения $\Delta\nu(j-g)$ относятся как 3:4:6. В этом ряду возрастает полярность молекул р-рителя, что указывает на главную роль индукционного и дисперсионного взаимодействий. Для CH₄, I, III—V, IX—XI приводятся численные значения некоторого параметра δ , возрастающего с возрастанием электроположительности атома Н. В указанном ряду δ возрастает симбатно с возрастанием $\Delta\nu(j-g)$, что свидетельствует о влиянии миграции электронного заряда на $\Delta\nu(j-g)$. М. Ковнер

76332. Исследование взаимодействия молекул NH₃ и CHCl₃ в растворах в CCl₄ методом инфракрасных спектров. Каннон (The interaction of NH₃ and CHCl₃ molecules in CCl₄ solution from infra-red spectra. Cannon C. G.), Spectrochim. acta, 1958, 10, № 4, 429—430 (англ.)

В ИК-спектрах поглощения р-ров смеси NH₃ и CHCl₃ в CCl₄ рядом с основной полосой ν_C на расстоянии 31 см⁻¹ со стороны меньших частот обнаружена новая полоса, отнесенная к комплексу NH₃ с CHCl₃. Сравнительные значения смещения (31 см⁻¹) с аналогичными данными для пиридина и триэтиламина показывают, что $\Delta\nu$ располагаются в порядке возрастания основности аминов. Отсутствие какого-либо смещения или расщепления полос NH₃ свидетельствует о том, что в образовании комплекса участвуют только неподеленная пара электронов азота и связь СН. В. Александрия

76333. Исследование колебательных спектров молекулярных соединений трехфтористого бора с азот- и кислородсодержащими веществами. I. F₃B·NH₃ и F₃B·ND₃. Бабушкин А. А., Ковалев И. Ф., Емельянова В. М., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 4, 468—473

В области 2,5—15 μ исследованы колебательные спектры мол. соединений F₃BNH₃ (I), F₃BND₃ (II) и соединений BF₃ с не полностью дейтерированным аммиаком (III). Частоты вал. кол. NH (ν_5 и ν_7) в соединениях I несколько понижены. Изменение конфигурации BF₃ и длины связи B—F в соединениях I, II, III сопровождается понижением частот вал. кол. ν_1 и ν_{10} . Вид широкой полосы 1000—1100 см⁻¹, отнесенной к полностью симметричному колебанию B—N (ν_3) при дейтерозамещении не меняется. Полоса 1294 см⁻¹ в спектре I отнесена к полностью симметричному колебанию H—N—H, полоса 920 см⁻¹ в II — к колебанию D—N—D. Деф. кол. ν_8 и ν_9 (F—B—F) приписаны наблюдаемые в спектре комб. расс. линии 518 (поляризованная) и 711 см⁻¹ (деполяризованная). Деполяризованные линии 613 и 1189 см⁻¹ (в ИК-спектре 1196 см⁻¹) отнесены к внешним деф. кол. BF₃- и NH₃-групп. Полоса 1113 см⁻¹ приписана колебаниям ν_2 + колебания решетки; 1233 ν_6 + ν_8 (или $2\nu_{12}$); 884 ν_6 + колебания решетки; 1196 ν_9 (I); 1295 ν_2 (I); 2265 $\nu_1(A')$ + $\nu_{10}(A')$; 1274 ν_2 (F₃B·NH₂D); 2135 ν_9 + ν_{11} (или $2\nu_3$); 2238 ν_1 + ν_{10} ; 2260 ν_3 + ν_{11} ; 2370 ν_9 + ν_{10} ; 2404 $2\nu_{11}$; 2420 ν_5 + колебания решетки. Расчет силового поля и колебательных спектров производился на основе модели молекул, имеющих симметрию C_{3v} (для I и II) и C_s (для III). Приведены результаты расчета силовых постоянных и частот колебаний. Среднее отклонение вычисленных частот от экспериментальных ~ 11 см⁻¹. Полученные значения силовой постоянной связи B—N свидетельствуют о ковалентном характере связи. В. Лыгин

76334. Спектры поглощения некоторых силикатов в видимой и ближней инфракрасной области. Кларк (Absorption spectra of some silicates in the visible and near infrared. Clark Sydney P., Jr), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 11-12, 732—742 (англ.)

Измерены коэф. поглощения оливина (I), диоксида (II), пиропса (III), альмандина (IV) иgrossулярита (V) в видимой и ближней ИК-области спектра. Спектры I и II обнаруживают большое сходство. Наличие пика при ~ 10 000 см⁻¹ приписывается иону Fe²⁺. Соотношение высот этого пика в I и II находится в соответствии с содержанием Fe²⁺. Аналогичный пик ~ 8000 см⁻¹ наблюдается также и в спектрах гранатов (III, IV, V). Другой пик при ~ 20 000 см⁻¹ приписывается иону Fe³⁺. Спектры III и IV сложны и сходны между собой. Наблюдаемые пики в спектрах I—V интерпретируются как электронные переходы из валентной зоны на экситонные уровни или переходы на эти же уровни из зоны проводимости. Границы сплошного поглощения исследованных силикатов в коротковолновой области лежат в пределах 27 000—29 000 см⁻¹, за исключением V (~ 16 400 см⁻¹). Вычисленные из данных по коэф. поглощения значения радиационной проводимости в ряде случаев больше, чем соответствующие значения для большинства силикатов (~ 0,01 кал/см сек град). Предполагается, что это обусловлено несовершенством исследованных образцов и пренебрежением зависимости коэф. поглощения от т-ры. Автор подчеркивает, что значения коэф. поглощения I и II в области 2000—7000 см⁻¹ не превышают соответственно 0,5 и 1 см⁻¹. Эти данные показывают, что процессы радиационного переноса играют заметную роль в тепловом балансе земной коры.

В. Александрия

76335. Отнесение полос поглощения метилных групп в области 3000 см⁻¹. Жозьен, Фюзон, Де-

шан, Форель (Attribution des bandes d'absorption du groupement méthyle dans la région de 3000 cm^{-1} . Josien Marie-Louise, Fuson Nelson, Deschamps Jean, Forel Marie-Thérèse, C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 13, 1992—1994 (франц.).

На основании анализа данных, полученных при исследовании ИК-спектров поглощения CH_3X ($\text{X} = \text{CN}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (I), $\text{CX}_2\text{COOCH}_3$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) (II), $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}$ (III), а также ранее исследованных спектров толуола и 9 его л-дизамещенных (IV), α - и β -метилнафталинов (V) и 12 метилпроизводных бензантрацена (VI) даны следующие отнесения полос CH_3 -группы: I 2998—3049 ($\nu_{\text{ас}}$), 2940—2958 ($\nu_{\text{с}}$), 2840—2859 ($2\delta_{\text{ас}}$), 2472—2910 ($2\delta_{\text{с}}$); II и III 3023—3042 ($\nu_{\text{ас}}$ — одна из двух компонент, появляющихся в результате расщепления вырожденного асимметричного колебания CH_3 -групп вследствие понижения симметрии $\text{C}_{3h} \rightarrow \text{C}_s$), 2998—3014 ($\nu_{\text{ас}}$), 2952—2959 ($\nu_{\text{с}}$), 2890—2913 ($2\delta_{\text{ас}}$), 2845—2860 ($2\delta_{\text{с}}$); IV 2970 \pm 10 ($\nu_{\text{ас}}$), 2952 \pm 5 ($\nu_{\text{ас}}$), 2925 \pm 3 ($\nu_{\text{с}}$), 2865 \pm 6 ($2\delta_{\text{ас}}$), 2736 \pm 3 ($2\delta_{\text{с}}$); V и VI 2975 \pm 5 ($\nu_{\text{ас}}$), 2945 \pm 5 ($\nu_{\text{ас}}$), 2923 \pm 5 ($\nu_{\text{с}}$), 2866 \pm 5 ($2\delta_{\text{ас}}$) и 2734 \pm 5 ($2\delta_{\text{с}}$). В. А.

76336. Исследование инфракрасных спектров анилина. Рихтеринг (Untersuchungen am IR-Spektrum von Anilin. Richter H.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 9, № 5-6, 393—396 (нем.).

Получены ИК-спектры $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (I) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{ND}_2$ (II) в жидком в-ве в CCl_4 в области 900—4000 cm^{-1} при $t = 30$ и 80° . Показано, что р-ритель смещает только валентные полосы NH и ND; положение остальных полос не меняется. При разбавлении р-ров интенсивность полос I и II меняется по-разному. При изменении t -ры от 30 до 80° наблюдается сдвиг только валентной полосы NH на 20 cm^{-1} в сторону больших волновых чисел. В ИК-спектре II появляется новая полоса 1080 cm^{-1} , которая, по-видимому, связана с деформационными колебаниями ND₂. Е. Переслени

76337. Инфракрасный спектр и строение формамидоксида. Орвилл-Томас, Парсонс (The infrared spectrum and structure of formamidoxime. Orville-Thomas W. J., Parsons A. E.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 4, 460—468 (англ.).

Исследован в области 2—23 μ ИК-спектр поглощения формамидоксида в твердом состоянии и в р-рах. Изучение полученных данных показывает, что в формамидоксиде не имеет места таутомерное равновесие $\text{HC}(\cdots\text{NH})\cdots\text{NH}-\text{OH} \rightleftharpoons \text{HC}(\cdots\text{NH}_2)\cdots\text{N}-\text{OH}$ (I) и что строение его выражается структурной ф-лой I. В пользу этого вывода свидетельствует наличие в спектре кристалла интенсивной полосы 1618 cm^{-1} , характерной для деф. кол. группы NH_2 (полосы групп $\cdots\text{NH}$ и $-\text{NHX}$ расположены в области более низких частот), в двух полос 3530 и 3424 cm^{-1} , соответствующих симм. и антисимм. вал. кол. $-\text{NH}_2$. Высокие значения частот этих колебаний свидетельствуют о тригон. гибридизации валентных орбит атома азота. Даны отнесения для 11 основных колебаний мономера и 12 основных колебаний ассоциированных форм. В. Александрия

76338. Влияние давления на спектры растворов циан- и карбонилсодержащих соединений. Видеркер, Дрикаммер (Effect of pressure of cyanide and carbonyl spectra in solution. Wiederkehr R. R., Drickamer H. G.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 311—316 (англ.).

Исследовано влияние давления до 10 000 атм на частоту полос $\text{C}\equiv\text{N}$ в спектрах р-ров CH_3CN в CFCl_3 , CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , цис- и транс- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ и на частоту полос $\text{C}=\text{O}$ в спектрах р-ров хлорангидрида уксусной к-ты, этилацетата, изопропилацетата и циклогексана в CS_2 (последнее соединение также в р-ре в CFCl_3). Предпринята попытка теоретич. расчета эф-

фекта давления на частоты $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}=\text{O}$, исходя из следующих предположений: 1) энергия взаимодействия между молекулой растворенного в-ва и его окружения равна сумме парных взаимодействий с каждой молекулой р-рителя; 2) хим. связи в молекуле независимы, и взаимодействие двух молекул равно сумме взаимодействий отдельных связей между собой; 3) влияние окружения на частоту вал. кол. какой-либо связи эквивалентно влиянию окружающих молекул на изолированную связь, с учетом экранирующего эффекта других атомов молекулы растворенного в-ва чисто геометрич. путем; 4) в жидком состоянии влияние окружающих данную связь молекул приравнивается эффекту, производимому b молекулами р-рителя, расположенными на расстоянии R от центра связи, где b — эффективное число ближайших связей; 5) изменение взаимодействия р-ритель — р-ритель мало; 6) электрич. свойства связи симметричны по отношению к ее центру; 7) энергия отталкивания пары связей обратно пропорциональна 12-й степени расстояния между ними; 8) вторые производные свойств связей молекулы растворенного в-ва по межъядерному расстоянию (α'' , μ'' , I'') пренебрежимо малы; 9) р-ры бинарные и достаточно разбавлены, так что все молекулы, окружающие молекулу данного растворенного в-ва, одинаковы. Вычисленные теоретич. кривые зависимости ν от плотности в целом удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Наблюдаемые отклонения (в основном в области больших давлений) могут быть, по мнению авторов, приписаны изменению параметра отталкивания в зависимости от р-рителя или отклонению от закона 12-й степени. Расчет показывает, что индуктивное взаимодействие в случае карбонила составляет $\sim 65\%$ всей энергии взаимодействия. В. Александрия

76339. Исследование таутомерии алкил- β -аминониктонов по инфракрасным спектрам поглощения. Домбровская У., Пентин Ю. А., Домбровский Я., Татевский В. М., Кочетков Н. К., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 1, 135—140 (рез. англ.).

Исследованы ИК-спектры следующих соединений общей ф-лы $\text{R}'-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NR}_2''$ (перечисляются соединения, R' , R'' : I, CH_3 , H; II, C_2H_5 , H; III, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, H; IV, CH_3 , C_2H_5 ; V, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, C_2H_5) в области 2600—3500 и 400—1700 cm^{-1} в жидком и твердом состоянии, а также I в водн. р-ре. Сравнением этих спектров показано, что алкил- β -аминониктоны (I—III) существуют в виде таутомерных форм: енаминониктоновой $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2$ (А) и имидоенольной $\text{R}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}$ (Б). В твердом состоянии у этих соединений преобладает форма Б, в жидком имеет место равновесная смесь, в водн. р-ре растет конц-ция более полярной формы А. В таутомерном процессе принимает участие атом водорода аминогруппы, но не тот, который связан с α' -углеродом, что следует из сравнения спектров IV и V, не обнаруживающих наличия таутомерии. Ю. Пентин

76340. Получение и спектроскопическое исследование в инфракрасной области фенилзамещенных производных боразола. Бехер, Фрик (Darstellung und infrarotspektroskopische Untersuchung phenylsubstituierter Borazolderivate. Becher H. J., Frick S.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 295, № 1-2, 83—92 (нем.; рез. англ.).

Получены следующие производные боразола (I): N-трифенил-, В-триметил-N-трифенил-, В-трихлор-N-трифенил-, В-трифенил- и В-трифенил-N-триметил-. Все соединения хорошо кристаллизуются в бесцветные кристаллы. Приведены ИК-спектры р-ров в CCl_4 в области 660—4000 cm^{-1} . Полоса у 1400 cm^{-1} отнесена к колебанию В—N кольца I. Рассматривается влияние заместителей на частоту этого колебания. В. К.

76341. Химия многоядерных соединений. I. Инфракрасные спектры некоторых многоядерных хинонов и многоядерных ароматических углеводородов. Дьюри, Лак, Шаннон (Chemistry of polynuclear compounds. I. The infra-red spectra of some polynuclear quinones and polynuclear aromatic hydrocarbons. Durie R. A., Lack Ruth E., Shannon J. S.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 4, 429—447 (англ.)

В области 650—2000 см^{-1} изучены ИК-спектры поглощения некоторых многоядерных хинонов (дибензантраона (I), изо-1, 16,17-диметокси-1, 16,17-диэтокси-1, 16,17-дигидроантраона, флавантраона, 4,10-дигидроантраона 4,4'-дигибензантраона (II), 2,2'-диметил-1,1'-диантрахинона (III)) и ароматич. углеводородов (виолантраена (IV и изо-IV)). Спектры углеводородов имеют сильные полосы ~ 1600 и ниже 900 см^{-1} и много слабых полос между 1600 и 900 см^{-1} . Спектры хинонов содержат сильные полосы между 1700 и 700 см^{-1} , особенно ~ 1600 и 1300 см^{-1} , и в области ниже 900 см^{-1} . Обсуждено влияние порядков сопряженных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$, а также окислительно-восстановительных потенциалов на частоту группы $\text{C}=\text{O}$ ($1600\text{—}1700 \text{ см}^{-1}$) в хинонах с линейной и угловой конфигурацией колец. Для всех изученных соединений в области 650— 900 см^{-1} проведено отнесение интенсивных полос, обусловленных неплоским колебанием связи CH . Спектры II и III указывают на неплоское строение их молекул. Обсуждены особенности спектров углеводородов.

Е. Шусторович

76342. Инфракрасные спектры N-гетероароматических систем. Часть I. Порфины. Мейсон (The infrared spectra of N-heteroaromatic systems. Part I. The porphyrins. Mason S. F.), J. Chem. Soc., 1958, March, 976—982 (англ.)

Исследованы ИК-спектры порфина (I), хлорина (II) и ряда их производных в твердом состоянии. Спектр I, в согласии с приближенной симметрией D_{4h} для его молекулы, состоит из нескольких интенсивных полос, соответствующих разрезанным в ИК-спектре колебаниям, и большого числа слабых полос, частью представляющих собой составные тоны, частью — запрещенные в ИК-спектре колебания, появляющиеся из-за небольшого искажения симметрии молекулы. Спектр октаэтилхлорина согласуется с симметрией C_{2v} . Обращает внимание резкое снижение частоты полос плоских деф. кол. I по сравнению с пирролом, хотя при наличии сильной водородной связи (случай, осуществляющийся в I) следовало ожидать повышения частоты. Причиной понижения, как это доказывается спец. расчетом, является значительное перекрытие в центре молекулы диагональных орбит атомов N пиррольных колец, облегчающее движение атомов N в плоскости кольцевой системы молекулы. Согласно расчетам, в ряду I, II, тетрагидропорфин должно наблюдаться увеличение частоты плоских деф. кол., что подтверждается эксперим. данными. В спектрах наблюдается целый ряд характеристич. полос, положение которых сохраняется при замещении и частичном гидрировании. Эти полосы отнесены к колебаниям пиррольных колец.

В. Александрия

76343. Строение 9-аминоакридина по спектральным данным. Карякин А. В., Шабля А. В., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 6, 969—972

Исследованы ИК-спектры поглощения 1-амино-(I) и 2-аминоакридина (II), 9-аминоантрацена (III), 9-аминоакридина (IV), акридина (V), акридона (VI), метилакридона в *p*-ре CCl_4 в области $3400\text{—}3500 \text{ см}^{-1}$ и в виде сублимированных пленок в области $700\text{—}1700 \text{ см}^{-1}$. В спектрах I, II и IV найдены две узкие полосы 3410 и 3485 см^{-1} (I, II), 3440 и 3520 см^{-1} (IV, симм. и антисимм. вал. кол. группы NH_2), в спектрах V и VI — полосы 3440 см^{-1} . Частота 3440 см^{-1} отнесена к группе

$> \text{NH}$ и к группе $\geq +\text{NH}$. Уменьшение частоты колебаний группы $\geq \text{NH}$ (3440 см^{-1}) по сравнению с вторичными аминами (3460 см^{-1}) и с пирролом и индолом (3490 см^{-1}) связано с наличием положительного заряженного азота. Соединению IV приписана внутрионизированная акридониминная структура, что подтверждено изучением ИК-спектров в области $700\text{—}1700 \text{ см}^{-1}$.

Л. Беленький

76344. Инфракрасные спектры и строение гистона. Лозе (Spectre infrarouge et structure de l'histone. Lozé Christiane de), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 3, 417—419 (франц.)

Обнаружено, что в ИК-спектрах гистона (I) в области, характеризующей амидную полосу пептида, проявляется одна или две полосы в зависимости от методики выделения гистона. Одна полоса при 1660 см^{-1} появляется в образцах, экстрагированных по методу Грегуара и Лимозина (РЖХимБх, 1955, 4366) с последующим осаждением нуклеиновой к-ты $0,1 \text{ н. р-ром HCl}$, и две полосы при 1630 и 1660 см^{-1} — в образцах, полученных по методике Крамертона, Мура и Стейна (РЖХимБх, 1956, 16153). Первый случай характеризует α -форму, второй — смесь двух форм α и β . Эти выводы подтверждены появлением или увеличением интенсивности существующего пика при 1625 см^{-1} после обработки I Na-ксилолсульфонатом. Возможно, что несколько фракций I, выделенных по методу Грегуара и Лимозина, отвечают различным степеням денатурации одного и того же протеина, а не различным типам протеина.

Л. Казыцина

76345. Инфракрасный анализ α -галондициклопентанонов. Братчер, Пирсон (Infrared analysis of α -halocyclopentanones. Bratcher F. V., Pearson Nancy), Chemistry and Industry, 1957, № 39, 1295—1296 (англ.)

Использован ИК-метод, разработанный ранее (Jones R. N. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2828), для определения ориентации атома галоида в следующих α -галондзамещенных циклопентанонах: 2-бром-, 2,2-дибром-, 2-хлор-, 2,2-дихлор-1-ацетифенона, 2-бром-, 2,2-дибром-, 2-хлор- и 2,2-дихлор-1-инданона. Сделан вывод, что в 2-галондиоинданонах 5-членное кольцо является плоским, а α -галонд имеет аксиальное расположение.

И. Качкурова

76346. Инфракрасные спектры диэтилбензолов. Перейра-да-Силва-Порту (The infrared spectrum of the diethyl-benzenes. Pereira da Silva Porto Sergio), Anais Acad. brasil. cienc., 1957, 29, № 3, 345—351 (англ.)

Измерены ИК-спектры поглощения *o*-, *m*- и *p*-диэтилбензолов в области $2\text{—}40 \mu$. Даны отнесения наблюдаемых полос поглощения, основанные на применении правила произведений типа Редлиха — Теллера (Pitzer K. S., Scott, J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 803) и на данных по интерпретации спектра этилбензола (Taylor W. J., Pitzer K. S., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1947, 38, 1).

В. Александрия

76347. Характеристические частоты в инфракрасных спектрах *цис-транс*-изомеров димерных нитрозоалканов. Гауэнлок, Спеддинг, Тротман, Уиффен (Characteristic infrared absorption frequencies in the *cis-trans* isomers of dimeric nitroso-alkanes. Gowenlock B. G., Spedding H., Trotman J., Whiffen D. H.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3927—3930 (англ.)

Получены ИК-спектры ряда *цис-транс*-изомеров димерных нитрозоалканов (RNO)₂, где $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 , *изо*- C_3H_7 , C_4H_9 , *изо*-, *втор*-, *трет*- C_4H_9 , *втор*- C_5H_{11} . Спектры *транс*-изомеров характеризуются интенсивными полосами в областях $1210\text{—}1222$ и $1096\text{—}1147 \text{ см}^{-1}$, спектры *цис*-изомеров — полосами поглощения в областях $1323\text{—}1341$, $1287\text{—}1306$ и $1017\text{—}1061 \text{ см}^{-1}$. Эти

полосы могут быть использованы для идентификации *цис*- и *транс*-конфигураций.

76348. Инфракрасные спектры некоторых аминокислот. Лифер, Липпинкотт (The infrared spectra of some amino acids. Leifer Asa, Lippincott E. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5098—5101 (англ.)

Исследованы ИК-спектры в области 667—5000 см^{-1} оптически неактивных аминокислот: α - и β -аланина, α -, β - и γ -аминомасляных α - и β -N-метилированных глицинов. Обсуждаются частоты, отнесенные к колебаниям групп NH , NH_3^+ и COOH , и рассматривается возможность образования внутри- и межмолекулярных водородных связей в этих соединениях. Сделан вывод, что гидрат бетанина является водн. комплексом биполярного иона.

76349. Характеристические частоты в инфракрасных спектрах соединений фурана. I. Кросс, Стивенс, Уотс (Some characteristic infra-red absorption frequencies of furan compounds. I. Cross A. H. J., Stevens S. G. E., Watts T. H. E.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 10, 562—565 (англ.)

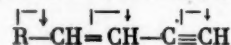
Получены ИК-спектры в области 700—2000 см^{-1} следующих 2-монозамещенных и 2,5-дизамещенных производных фурана: RH , RCH_3 , RCOOH , RCHO , RCONH_2 , RCH_2OCH_3 , $\text{RCH}_2\text{OCOSCH}_3$, $\text{RCH}=\text{N}-\text{NHCONH}_2$, RNO_2 , $\text{R}'\text{CH}_3$, $\text{R}'\text{COOH}$, $\text{R}'\text{CHO}$, $\text{R}'\text{CONH}_2$, $\text{R}'\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{R}'\text{CH}_2\text{OCOSCH}_3$, $\text{R}'\text{CH}=\text{N}-\text{NHCONH}_2$, где $\text{R} = 2$ -фурил, $\text{R}' = 5$ -нитро-2-фурил. Полосы 1225 и 1020 см^{-1} являются характеристич. для кольца фурана, полосы в области 700—1000 см^{-1} чувствительны к типу замещения. Интенсивные полосы в интервалах 1505—1535 и 1340—1360 см^{-1} отнесены к колебаниям нитрогруппы в α -положении по отношению к кольцу фурана.

76350. Алифатические диазосоединения. III. Инфракрасные спектры. Йейте, Шапиро, Йода, Фуггер (Aliphatic diazo compounds. III. Infrared spectra. Yates Peter, Shapiro Bernard L., Yoda Naoya, Fugger Joseph), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5756—5760 (англ.)

В области 2—12 μ исследованы ИК-спектры поглощения ν -ров ряда алифатич. диазосоединений в CCl_4 . В области 4,5—5 μ найдена интенсивная полоса, интерпретируемая как полоса вал. кол. $\text{N}=\text{N}$. Она расположена при 4,88—4,91 μ в спектрах монозамещенных диазометанов и при 4,92—4,97 μ в спектрах дизамещенных. Положение этой полосы мало зависит от природы заместителя. Аналогичная полоса наблюдается при 4,76—4,73 μ в спектрах диазокетонов типа RCOCHN_2 и при 4,82—4,86 μ в спектрах диазокетонов типа $\text{RCOCR}'\text{N}_2$. Кроме того, в спектрах диазокетонов наблюдаются еще две интенсивные полосы, одна из которых, полоса вал. кол. $\text{C}=\text{O}$, расположена в области 6 μ , другая, природа которой не установлена, — при 7,2—7,5 μ . Обнаруживающееся при переходе от монозамещенных диазометанов к дизамещенным различие в положении полосы $\text{N}=\text{N}$ показывает, что соответствующее ей колебание не локализовано полностью в диазогруппы и охватывает связи $\text{C}-\text{N}$. Ряд фактов, а именно: малое влияние природы заместителя на положение полосы $\text{N}=\text{N}$, смещение полосы карбонила в спектрах диазокетонов по сравнению со спектрами карбонильных соединений в сторону длинных волн и смещение полосы $\text{N}=\text{N}$ в спектрах диазокетонов в сторону коротких волн — объясняется в рамках представлений теории резонанса. Часть II см. J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 4703.

76351. Исследования в области сопряженных систем. LXXIV. Инфракрасные спектры и реакционная способность винилацетиленовых углеводородов. Петров А. А., Порфирьева Ю. И., Семенов Г. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1167—1174

С целью подтверждения ранее высказанного предположения (сообщение LXXIII, РЖХим, 1958, 3571) возможности электронных смещений в молекулах винилацетиленовых углеводородов под влиянием алкильных радикалов исследованы ИК-спектры $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$. Основные закономерности, имеющие место в ИК-спектрах этиленовых, ацетиленовых и 1,3-диеновых углеводородов, наблюдаются и в данном случае. Установлено, что в углеводородах этого типа винильная группа характеризуется частотами 3110, 3030, 1608, 1420, 975, 920 см^{-1} , группа $\text{CH}_2=\text{C}-$ частотами 3105, 1620, 1410, 905 см^{-1} , группа $-\text{CH}=\text{CH}-$ (*транс*) — частотами 3040, 1620, 955 см^{-1} , конечная ацетиленовая группировка — частотами 3300, 2115 см^{-1} , та же группировка в центре молекулы — частотой 2250 см^{-1} . Сопряжение вызывает смещение полос поглощения кратных связей в длинноволновую область. Приведенные данные по положению полос поглощения не находятся в соответствии с реакционной способностью углеводородов, однако сравнение интенсивностей полос поглощения кратных связей показывает, что при переходе от углеводородов типа



присоединяющих Br_2 , по тройной связи, к углеводородам типа $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{C}\equiv\text{CH}$, присоединяющих Br_2 по двойной связи, наблюдается увеличение интенсивности полосы, соответствующей двойной связи, а уменьшение интенсивности полосы, соответствующей тройной связи, что согласуется с предложенной схемой электронных смещений.

76352. Спектр муравьиной кислоты в миллиметровом диапазоне. Эрландссон (Millimeter-wave spectrum of formic acid. Erlandsson Gunnar), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 1, 71—75 (англ.)

Проведены измерения частот R_a -ветви вращательных переходов в спектре муравьиной HCOOH вплоть до $J = 8 \rightarrow 9$ в диапазоне 22,5—205 кМгц . Для определения постоянных центробежного возмущения автор, исходя из ранее разработанной теории нежесткого асимметрич. волчка (Kivelson D., Wilson E. B., Jr. J. Chem. Phys., 1952, 20, 1575), использует правило сумм. Эксперим. результаты хорошо согласуются с теорией и дают $B + C - 4D_J = 22471,15 \text{ Мгц}$, $6D_J + D_{JK} = -0,0273 \text{ Мгц}$. Найдено также (в Мгц): $B - C + 8R_5 = 1638,82$; $\delta_J = 0,00202$; $D_J - 2R_6 = 0,00974$; $D_{JK} + 12R_6 = -0,0658$. Сравнение измеренных частот некоторых линий с рассчитанными путем разложения в ряд по параметру асимметрии b и использование метода непрерывных дробей позволило определить следующие значения постоянных (в Мгц): $B + C = 22471,19$; $1/2(2A - B - C) = 66284,5$; $D_J = 0,00928$; $D_{JK} = -0,0830$; $R_6 = -0,00023$; параметр асимметрии $b = -0,012362$. Указанные значения постоянных хорошо воспроизводят также частоты переходов в Q -ветви, определенные в работе автора (РЖХим, 1957, 29614).

76353. Плоское строение мономера муравьиной кислоты. Трамбаруло, Кларк, Хернс (Planarity of the formic acid monomer. Trambarulo Ralph, Clark Arthur, Hearn Charles), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 736—737 (англ.)

Исследован и идентифицирован спектр муравьиной HCOOH в диапазоне 8—60 кМгц . Большая часть переходов связана с изменением компоненты дипольного момента μ_a , два перехода с изменением μ_b . Най-

дено (в 10^{-40} г см²): I_a 10,823, I_b 69,590, I_c 80,539. Малая положительная величина $I_c - (I_b + I_a) = 0,128$. 10^{-40} г см² указывает на плоскую структуру молекулы.

76354. Микроволновой спектр метилдифторсилана. Суэйлен, Стойчев (Microwave spectrum of methyl difluorosilane. Swalen J. D., Stoicheff B. P.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 671—674 (англ.). С помощью спектрометра со штарковской модуляцией в диапазоне 17—33 МГц исследован спектр 5 изотопически замещ. молекул CH_3SiHF_2 , содержащих Si^{28} , Si^{29} , Si^{30} , C^{13} и D, и вычислены вращательные постоянные. Для всех молекул измерено по 8 переходов, связанных с компонентой дипольного момента μ_a , и для $\text{CH}_3\text{Si}^{28}\text{F}_2$ — 3 перехода, связанных с μ_c . Внутреннее вращение вызывает дублетное расщепление линий, составляющее 0,5—2,9 МГц. Определялись 2 эффективные вращательные постоянные A_A и A_E . Полагая $r_{\text{CH}} = 1,090$ Å и $\angle \text{HCH} = 108^\circ$, авторы нашли $r_{\text{FF}} = 2,541 \pm 0,001$ Å, $r_{\text{SiO}} = 1,833 \pm 0,002$ Å, $r_{\text{SiF}} = 1,583 \pm 0,002$ Å, $r_{\text{SiH}} = 1,474 \pm 0,005$ Å; $\angle \text{FSiF} = 106^\circ 44' \pm 30'$, $\angle \text{SiH} = 116^\circ 10' \pm 1^\circ$, $\angle \text{FSiH} = 109^\circ 52' \pm 30'$. По эффекту Штарка на переходе $J = 1 \rightarrow 2$ найдено $\mu_a = 2,01 D$, $\mu_c = 0,62 D$, $\mu = 2,11 \pm 0,02 D$. Анализ дублетного расщепления линий позволил определить барьер внутреннего вращения CH_3SiHF_2 439 ± 10 см⁻¹ (1255 ± 30 ккал/моль), $\text{C}^{13}\text{H}_3\text{SiHF}_2$ 436 ± 20 см⁻¹, CH_3SiDF_2 426 ± 20 см⁻¹.

Т. Бирштейн

76355. Микроволновой спектр $\text{CH}_2\text{DCH} = \text{CH}_2$; равновесная конфигурация пропилена. Хершбак, Кришнер (Microwave spectrum of $\text{CH}_2\text{DCH} = \text{CH}_2$; equilibrium conformation of propylene. Herschbach Dudley R., Krisher Lawrence C.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 728—729 (англ.).

В диапазоне 17—35 МГц наблюдались переходы $0 \rightarrow 1$ и $1 \rightarrow 2$ в $\text{CH}_2\text{DCH} = \text{CH}_2$. Обнаружено 2 поворотных изомера. Наблюдаемый спектр согласуется с таковой структурной молекул, в которой одна из связей СН группы — CH_2 входит в состав плоской *цис*-цепочки $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$, а остальные 2 составляют одинаковые углы со связью СН группы СН. 2 изомера соответствуют наличию и отсутствию плоскости симметрии, содержащей атом D. Найдено (в ат. ед. массы $\cdot \text{Å}^2$): для симметричного изомера I_a 12,447 \pm 0,061, I_b 55,756 \pm 0,001, I_c 65,096 \pm 0,001; для асимметричного I_a 11,467 \pm 0,129, I_b 58,384 \pm 0,001, I_c 65,499 \pm 0,001. Предложенная модель не согласуется с рассчитанной с учетом ван-дер-ваальсова взаимодействия по ранее предложенному методу (РКХХ, 1956, 49912). Т. Б.

76356. Общая теория двойного магнитного резонанса. Томита (Tomita Kazuhisa), Буссайрон Кэнкю, 1957, 2, № 3, 395—436 (японск.; рез. англ.). Рассматривается задача о поведении системы двух взаимодействующих спинов различных типов, для одного из которых имеет место эффект насыщения магнитного резонанса в сильном радиочастотном поле, а для другого наблюдается магнитный резонанс в слабом радиочастотном поле. Рассматриваются 2 предельных случая в соответствии с относительной величиной сил статич. взаимодействия σ_0 и характеристик. частоты Φ_0 флюктуаций окружения: а) когда $\Phi_0 \gg \sigma_0$ получается эффект Оверхаузера, при котором эффект насыщения действует как механизм перекачки энергии; б) если $\sigma_0 \gg \Phi_0$, то получается явление, называемое сужением при насыщении, где эффект насыщения действует как процесс, усредняющий локальное поле. Последний случай иллюстрирован в применении к двойному резонансу в TIF. Из резюме автора

76357. Определение тензора g методами парамагнитного резонанса. Уэлл, Андерсен (Determination

of the g tensor in paramagnetic resonance. Weil John A., Anderson John H.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 5, 864—866 (англ.).

Разработан метод определения главных значений и главных осей полностью несимметричного тензора g -фактора электронов в кристалле. Метод основан на определении таких положений образца, при которых наблюдаемый в парамагнитном резонансе g -фактор принимает экстремальные значения. Показано, как из этих экстремальных значений (и соответствующих им ориентаций образца) определить тензор g . Приведен пример выбора необходимых вращений кристалла.

И. Александров

76358. Тонкая структура спектров электронного спинового резонанса растворов NO_2 . Берд, Бэрд, Вильямс (Fine structure in the electron spin resonance spectra of NO_2 solutions. Bird G. R., Baird J. C., Williams R. B.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 738—739 (англ.).

Путем двукратного дифференцирования сигнала электронного резонанса NO_2 (0,03% по объему) в р-рах CCl_4 и CS_2 обнаружена тонкая структура линии, состоящая из трех компонент, с интервалами 107 ± 3 э (300 \pm 9 МГц) и с g -фактором $2,008 \pm 3$ на частоте 9254 МГц. При конц-ии р-ра 0,10% триплет разрешается лишь частично, а при конц-ии 0,01% степень разрешения такова же, как при конц-ии 0,03%. Наблюдаемые расщепления обязаны сферич. симметричному контактному взаимодействию непарного электрона и ядра; по величине расщеплений определено значение $|\Psi(0)|^2 = 6,3 \cdot 10^{24}$ см⁻³ ($\Psi(0)$ — волновая функция непарного электрона на ядре), неожиданно большое по сравнению с $|\Psi(0)|^2 = 0,85 \cdot 10^{24}$ см⁻³ для молекулы NO (из микроволнового спектра). Полученный результат показывает, что при расчетах микроволновых спектров NO_2 контактное взаимодействие не может считаться малым, а должно рассматриваться как главное взаимодействие.

К. Валиев

76359. Парамагнетизм систем углеводород — концентрированная H_2SO_4 . Кон, Блойс (Paramagnetism of hydrocarbon-conc. H_2SO_4 systems. Kon H., Blois M. S., Jr), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 743—744 (англ.). Наблюдая спектр электронного резонанса 1,2-бензантрацена, пирена и 3,4-бензпирена, растворенных в конц. H_2SO_4 . В указанных р-рах парамагнитными могут быть или протонированная форма, или положительный ион углеводорода. Однако протонированная форма вряд ли ответственна за парамагнитный резонанс, так как она образуется и в HF , где резонанс не наблюдается. Полосы оптич. поглощения в конц. H_2SO_4 и HF в коротковолновой видимой области одинаковы и, видимо, обязаны протонированным формам углеводородов. Авторы исследовали оптич. поглощение и в длинноволновой области, 550—750 мμ, где обнаружили пики поглощения, обязанные, по-видимому, парамагнитным центрам в H_2SO_4 , причем частота перехода совпадает с частотой перехода для соответствующего отрицательного иона углеводорода.

К. Валиев

76360. Электронный спиновый резонанс атомов азота, осажженных при температуре жидкого гелия. Фонер, Жэнь, Кокран, Бауэрс (Electron spin resonance of nitrogen atoms trapped at liquid helium temperature. Foner S. N., Jen C. K., Cochran E. L., Bowers V. A.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 351—352 (англ.). Изучены спектры электронного парамагнитного резонанса атомов N, осажженных при $t \sim 4^\circ \text{K}$ в мол. матрицах H_2 , N_2 , CH_4 . Наблюдаются 3 линии сверхтонкой структуры; g -фактор центральной линии (2,0020) не зависит от вида мол. основы, но немного меньше g -фактора линии свободных атомов N (2,00215). В то

же время константа A сверхтонкой связи атомов N возрастает с ростом ван-дер-ваальсовых сил мол. матрицы: $A = 10,45; 11,45; 12,05$ и $13,54$ Мгц для свободных атомов N в матрицах H_2 , N_2 и CH_4 соответственно. Отмечаются значительные расхождения определенных авторами значений g и A для атомов N , осажденных в мол. водороде.

76361. Изучение свободных радикалов в углях при низкой температуре. Остен, Инграм, Таплей (The investigation of free radicals trapped in low temperature carbons. Austen D. E. G., Ingram D. J. E., Tapley J. G.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 3, 400—408 (англ.)

Изложены результаты экспериментов по определению концентрации свободных радикалов (СР) и ширины линий (ШЛ) электронного парамагнитного резонанса в углях в зависимости от состава (отношения $C:H$), т-ры обугливания и других факторов; обсужден вопрос о механизме образования СР в углях. По мере возрастания конц-ии C в угле от ~ 60 до $\sim 97\%$ конц-ия СР возрастает по экспоненциальному закону, а затем при конц-иях $> 97\%$ быстро убывает. Аналогично, конц-ия СР возрастает по мере увеличения т-ры обугливания, достигая максимума (при прочих равных условиях) около 500° . ШЛ при конц-иях C 75—90% остается равной $\sim 10,6$ э, убывает до ~ 7 э при конц-ии $\sim 94\%$, после чего опять быстро возрастает. По-видимому, ШЛ обязана магнитному полю ближайших к СР протонов, о чем свидетельствует постоянство ШЛ в большом интервале конц-ий C . Сужение ШЛ при конц-ии $C \sim 94\%$ обязано, видимо, общему взаимодействию СР, возникающему, когда волновые функции СР начинают перекрываться; дальнейшее уширение вызвано укорочением времени спин-решеточной релаксации СР при конц-иях $C > 94\%$ (главную роль начинают играть взаимодействия СР с электронами в полосе проводимости). На ШЛ сильно влияет присутствие O_2 . По мере возрастания конц-ии O_2 в одних случаях наблюдается постепенное уширение линий, но площадь линий остается постоянной; очевидно, число СР не изменяется, но уровни энергии СР уширяются под влиянием парамагнитных молекул O_2 . В других случаях ШЛ остается постоянной, но площадь линий уменьшается с ростом конц-ии O_2 и СР образует хим. соединение с O_2 , причем происходит спаривание спинов СР и O_2 . Рентгеновский анализ показывает, что при обугливании органич. в-в образуются кольцевые системы из 5 или 7 атомов углерода. По-видимому, они и ответственны за локализацию и стабилизацию СР. Уменьшение конц-ий СР при конц-иях $C > 94\%$ и т-ре обугливания $> 550^\circ$ объясняется соединением отдельных кольцевых систем в сплошные графитовые пластинки; при этом происходит насыщение разорванных связей на границах отдельных систем. При образовании графита возникают электроны проводимости, что укорачивает время спин-решеточной релаксации СР и уширяет резонансную линию. По своей природе СР могут быть ненасыщенными состояниями атомов. Однако триплетные состояния вряд ли осуществляются, так как интенсивность линий при охлаждении возрастает по закону Кюри. Обсуждаются возможные причины отсутствия резонанса в углях, обугленных при т-рах $> 900^\circ$.

К. Валиев

76362. Обнаружение процесса перехода атомов методом электронного спинового резонанса. Адам, Уэйсман (Demonstration of an atom transfer process by electron spin resonance. Adam F. C., Weissman S. I.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1518—1519 (англ.)

Спектр электронного парамагнитного резонанса натрийкетилбензофенона в р-ре с 1,2-диметоксисистаном состоит из более чем 80 сверхтонких компонент, расположенных в интервале ≥ 28 э; судя по спектру, существуют расщепления линий от ядер Na^{23} величины ~ 1 э. Отсюда следует, что каждая кетильная молекула удерживает атом Na в течение $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ сек. В присутствии в р-ре бензофенона с конц-ией ~ 2 м. возникает обменная р-ция $NaOC(C_6H_5)_2 + OC(C_6H_5)_2 = OC(C_6H_5)_2 + NaOC(C_6H_5)_2$. Выяснено, что совершается обмен атомом Na , а не некоррелированные между собой обмены электроном и ионом Na^+ . При обмене атомом Na как целым должны наблюдаться 4 линии (сверхтонкие компоненты атома Na^{23}), а во втором случае — одна линия свободного электрона. Авторы обнаружили 4 линии, разделенные интервалом 4,1 э. Константа скорости обмена $K \geq 5 \cdot 10^7$ л. моль $^{-1}$ сек $^{-1}$ при конц-ии бензофенона $\sim 2M$ время жизни кетильной молекулы $t_K \leq 10^{-8}$ сек., тогда как для атома Na $t_{Na} \geq 3 \cdot 10^{-7}$ сек.

К. Валиев

76363. Парамагнитный резонанс в некоторых этансульфатах лантанидов. Бейкер, Блэнни (Paramagnetic resonance in some lanthanon ethyl sulphates. Baker J. M., Bleaney B.), Proc. Roy. Soc., 1958, A245, № 1241, 156—174 (англ.)

Для ионов редких земель с четным числом несвязанных 4f-электронов при достаточно высокой симметрии окружения имеет место случайное вырождение энергетич. уровней, отличное от двукратного вырождения, имеющего, в силу теоремы Крамера, место для ионов с нечетным числом электронов. Рассмотрен вопрос о парамагнитном резонансе для таких ионов. Эксперим. результаты для монокристаллов этилсульфатов Pr^{3+} , Tb^{3+} и Ho^{3+} интерпретированы с помощью теории кристаллич. поля Эллиота и Стевенсона (Elliott R. J., Stevens K. W. H., Proc. Roy. Soc., 1952, A215, 437). Теория возмущений второго порядка приводит к заметным квадрупольным и сверхтонким взаимодействиям, что позволяет экспериментально определить магнитные моменты ядер Pr^{141} , Tb^{159} , Ho^{165} , равные соответственно $3,92 \pm 0,2$, $1,52 \pm 0,08$ и $3,29 \pm 0,17$ м.яд., и квадрупольный момент ядра Ho^{165} $Q = +0,7 \pm 0,7$ барн.

И. Александров

76364. Теория парамагнитного резонанса европия гадолиния в кубическом кристаллическом поле. Лакруа (Théorie de la résonance paramagnétique de l'euporium et du gadolinium soumis à un champ cristallin cubique. Lacroix Roger), Helv. phys. acta, 1957, 30, № 5, 374—394 (франц.)

Методом теории возмущений вычислена величина примесей возбужденных состояний $^6P_{7/2}$, $^6D_{7/2}$, $^6D_{5/2}$ к основному состоянию $^7S_{3/2}$ (4f) ионов Gd^{3+} и Eu^{3+} за счет отклонений от расщепления-саундеровского характера связи. Объяснено отличие g -фактора состояния 6S от чисто спинового 2,0023: вычисленный автором с учетом примесей возбужденных состояний g -фактор иона Gd^{3+} равен 1,9930, что близко совпадает с измеренным значением $1,9918 + 0,0010$. Вычислены расщепления уровня 6S под действием электрич. поля кубической симметрии; возникающие уровни, в порядке возрастания энергии, имеют 2-, 4- и 2-кратное вырождение, интервалы энергии равны 50 и 30. Вычислены матричные элементы векового ур-ния, определяющего расщепления, и волновые функции подуровней основного состояния 6S иона в магнитном поле произвольного направления и напряженности. В случае $H \parallel A_1$, вектор ур-ния распадается на 4 определителя 2-го порядка, в случае $H \parallel A_2$ — на 2 определителя 3-го и 1 определитель 2-го порядка, при $H \parallel A_2$ — на 2 определителя 4-го порядка (A_1 — ось симметрии i -го порядка). Найдены уровни энергии иона в сильном маг-

нитом поле произвольного направления, а также частоты и относительные интенсивности резонансных переходов. С точностью до поправок второго приближения вычислены сверхтонкие расщепления электронных магнитных подуровней.

К. Валиев

76365. Парамагнитный резонанс европия и гадолиния в кубическом кристаллическом поле на частоте около 10 000 Мгц. Рейтер (Résonance paramagnétique dans la bande de 10,000 MC/s. de l'euporium et du gadolinium soumis à un champ cristallin cubique. Rytter Charles), *Helv. phys. acta*, 1957, 30, № 5, 353—373 (франц.)

На частоте 9000 Мгц изучены спектры парамагнитного резонанса ионов Eu^{2+} и Gd^{3+} , присутствовавших в качестве примесей в куб. решетке бесцветных прозрачных естественных монокристаллов CaF_2 и, по всей вероятности, замещающих ионы Са. Подробно описана эксперим. установка (радиоспектроскоп супергетеродина типа со стабилизацией частоты кlistронов; схема стабилизации магнитного поля). Наблюдались 7 линий тонкой структуры ионов Gd^{3+} при ориентации внешнего поля вдоль направлений 001, 011, 111; сверхтонкая структура линий не разрешается, а линии тонкой структуры имеют согласующееся с вычислениями отношение интенсивностей 7:15:12:16:12:15:7. На спектр Gd^{3+} накладывается большое число линий сверхтонкой структуры ионов $^{151}\text{Eu}^{2+}$ и $^{153}\text{Eu}^{2+}$, причем последние разрешены не полностью при ориентации поля вдоль 111 и 011. При произвольном направлении поля линии Gd^{3+} расщепляются в дублеты; расщепление достигает 50 э. Это объясняется тем, что трехзарядный ион Gd^{3+} , занимая в решетке место двухзарядного иона, искажает характер симметрии кристаллич. поля. Вычисленные и измеренные положения пиков во внешнем поле приведены в виде таблиц; достигнуто хорошее согласие между теорией и опытом. При вычислениях приняты следующие значения констант: для Gd^{3+} $g = 1,9918 \pm 0,0010$, $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 = 0,1491 \pm 0,0008 \text{ см}^{-1}$, $\Delta E_2/\Delta E_1 = 0,596 \pm 0,002$; для Eu^{2+} $g = 1,9927 \pm 0,0010$, $\Delta E = 0,1784 \pm 0,0009$, $\Delta E_2/\Delta E_1 = 0,612 \pm 0,003$ (ΔE — полное штарковское расщепление уровней, ΔE_1 , ΔE_2 — интервалы энергии между штарковскими подуровнями иона). Найденные значения констант сверхтонкой структуры ионов Eu^{2+} равны $A_{151} = 32,62 \pm 0,10$, $A_{153} = 16,23 \pm 0,10$ э, а отношение моментов ядер $\mu_{151}/\mu_{153} = 2,26 \pm 0,02$.

К. Валиев

76366. Электронный спиновый резонанс отрицательного иона нитробензола с N^{15} . Уорд, Клейн (Electron spin resonance of N^{15} -nitrobenzene negative ion. Ward Raymond L., Klein Melvin P.), *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, № 3, 518—519 (англ.)

Путем интерпретации спектра электронного парамагнитного резонанса отрицательного иона нитробензола в р-ре с 1,2-диметоксиэтаном с добавкой К определены значения констант А сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона иона с ядром азота и с протонами. В р-ре с конц-ей $\sim 10^{-3} \text{ M}$ обнаруживается 10 линий в интервале 42,6 э. Найденные следующие значения констант: $A_0 = A_n = \frac{1}{3} A_N$, $A_m = 0$, $A_N = 14,2$ э (A_0 , A_n , A_m , A_N — константы взаимодействия с орто-, пара- и мета-протонами и с ядром N^{14} соответственно). При низких конц-ях наблюдается до 64 линий шириной $\sim 0,3$ э каждая; эти дополнительные расщепления линий возникают за счет отклонений от равенства $A_0 = A_n$, $A_m = 0$. Правильность указанной интерпретации проверена путем измерения сверхтонкой структуры в нитробензоле, содержащем 64% N^{15} . К. В. **76367.** Поправки на движение к расстояниям, определенным из данных по ядерному магнитному резонансу; NH_4Cl , NH_4F и $\text{N}_2\text{H}_5\text{F}_2$. Айберс, Стивен-

сон (Motional corrections to distances derived from NMR data: NH_4Cl , NH_4F , and $\text{N}_2\text{H}_5\text{F}_2$. Ibers James A., Stevenson D. P.), *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, № 5, 929—938 (англ.)

Теоретически исследовано влияние качательных и колебательных движений на величину N—H-расстояний в молекулах NH_4Cl (I), NH_4F (II) и $\text{N}_2\text{H}_5\text{F}_2$ (III), определенных из вторых моментов линий ядерного магнитного резонанса. По Ван-Флеку (Van Vleck J. H., *Phys. Rev.*, 1948, 74, 1168), второй момент линии ядерного магнитного резонанса ядра j -го типа $S_j = \sum_k \neq j \cos^2 \theta_{jk} < U_{jk} >$, причем коэф. S_k определяются спином и резонансной частотой ядер k -го типа, а $U_{jk} = (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) r_{jk}^{-3}$ (r_{jk} — расстояние между ядрами j и k , θ_{jk} — угол между r_{jk} и H_0 — напряженностью внешнего поля). Усреднение, которое необходимо провести по всем возможным движениям ядер, выполнено приближенно: $< U_{jk} > \approx < 3 \cos^2 \theta_{jk} - 1 > < r_{jk}^{-3} >$. Для учета вклада колебательных и качательных движений произведен расчет нормальных колебательных координат аммонийного иона и естественных колебательных координат для III. Найденны моменты указанных координат в приближениях гармонич. и ангармонич. осциллятора. В сочетании с некоторыми кристаллографич. данными они использованы для вычисления вторых моментов линий протонного резонанса. Показано, что наибольший вклад в значения второго момента вносят учет внутримолекулярных N—H-колебаний. В то же время учет качательных движений более важен, чем учет деформационных колебаний. По эксперим. данным и рассчитанным значениям вторых моментов определены значения N—H-расстояний (в А): для I $1,032 \pm 0,004$, II $1,041 \pm 0,017$, III $1,050 \pm 0,028$.

Л. Крушинский

76368. Сигналы ядерного резонанса, полученные путем динамической поляризации. Ландесман (Signaux de résonance nucléaire obtenus par polarisation dynamique. Landesman André), *C. r. Acad. sci.*, 1958, 246, № 10, 1538—1540 (франц.)

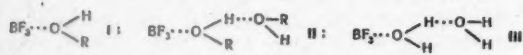
Производилось насыщение электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на частоте 200 Мгц и в поле ~ 100 э в р-рах $\text{NO}(\text{SO}_3)_2\text{K}$, что приводило к поляризации ядерных магнитных моментов в р-ре. Наличие поляризации ядер устанавливалось путем наблюдения сигнала ядерного резонанса. Так, при насыщении ЭПР резонансный сигнал протонов возрастает в ~ 100 раз, что показывает соответствующее увеличение поляризации. Аналогичные опыты проведены в р-рах $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CF}_3)_2$ на ядрах F^{19} ; в отсутствие ЭПР сигнал от ядер F^{19} не наблюдается из-за его малой интенсивности. Путем сравнения наблюдаемого в условиях насыщения ЭПР сигнала от ядер F^{19} и обычного сигнала от протонов установлено отношение I_2/I_0 , (где I_2 — динамич. поляризация, а I_0 — нормальная) для F^{19} равное —35 вместо ожидаемого —100; аналогичные величины для насыщ. р-ра содержащего Li^7 , равны —80 и —270. Обнаруживаемая на опыте поляризация ядер меньше вычисленной из-за того, что спин-решеточная релаксация ядер лишь частично происходит через взаимодействие с электронными спинами; коэф. утекчи $f = 1 - T_1/T_{10}$ равен 0,35 для ядер F^{19} и 0,3 для ядер Li^7 (T_{10} и T_1 — времена релаксации ядер, происходящей с участием и без участия электронных спинов соответственно).

К. Валиев

76369. Исследование комплексов трехфтористого бора с помощью ядерного магнитного резонанса. Диль, Гренахер (Untersuchung von Bortrifluoridkomplexen mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz. Diehl P., Gränacher J.), *Helv. phys. acta*, 1958, 31, № 1, 43—44 (нем.)

В системе BF_3 — спирт смещение линии протонного резонанса группы OH зависит от конц-ии BF_3 ; имеется

максимум при соотношении спирт:BF₃ = 2:1. Это согласуется с наличием двух типов комплексов I и II с водородной связью. Аналогично, в системе BF₃—H₂O имеется комплекс III. Исследование линии резонанса



фтора в системе BF₃—C₂H₅OH—CH₃OH указывает на обмен BF₃ между комплексами со средним временем пребывания BF₃ в комплексе с двумя молекулами спирта $\tau = 2,1 \cdot 10^{-3}$ сек., а в монокомплексе $\tau = 9 \cdot 10^{-5}$ сек. Энергия активации стадии обмена, определяющей скорость, равна ~ 7 ккал/моль. В F-спектре системы BF₃—H₂O найдены 4 линии, соответствующие HBF₃OH, HBF₃(OH)₂, HBF(OH)₃ и HBF₄. Между этими молекулами происходит быстрый обмен F. При концентрации BF₃ 11,4 моль/л $\tau = 1,3 \cdot 10^{-3}$ сек. М. Дяткина

76370. Природа сдвигов линии ядерного магнитного резонанса в парамагнитном MnF₃. Шульман, Яккарини (Origin of nuclear magnetic resonance shifts in paramagnetic MnF₃. Shulman R. G., Jaccarino V.), Phys. Rev., 1958, 109, № 4, 1084—1085 (англ.)

В спектре ядерного магнитного резонанса в MnF₃ наблюдаются сдвиги линии ядра F¹⁹ на величину порядка нескольких процентов нормальной резонансной частоты, обусловленные взаимодействием ядерного и электронного спинов. В основном состоянии иона F⁻ такое взаимодействие должно отсутствовать. Предполагается, что в кристалле MnF₃ электрон переходит от иона F⁻ к металлу или между ними образуется ковалентная связь. Анализ этих возможностей показывает, что первая из них приводит к сдвигу в сторону больших магнитных полей, в то время как наблюдаемый сдвиг парамагнитен. Второй механизм качественно объясняет опытные данные. Исследована зависимость величины сдвига от т-ры в интервале 77—300° K. Измерено время релаксации $T_2 = 2 \cdot 10^{-6}$ сек. и произведена оценка величины T_1 ($4 \cdot 10^{-6} < T_1 < 10^{-4}$ сек.). И. Александров

76371. Ядерный магнитный резонанс в кристалле LiF. Лоу, Скуайр (Nuclear magnetic resonance in LiF. Low F. J., Squire C. F.), Phys. and Chem. Solids, 1958, 5, № 1-2, 85—88 (англ.)

Измерены времена релаксации T_1 и T_2 ядер Li⁷ и F¹⁹ в монокристалле LiF при т-ре от 1,4° K до 80° K. Значение T_1 для Li⁷: $3,6 \cdot 10^4$ (при 1,4° K) и $7,8 \cdot 10^2$ сек. (при 80° K); соответствующие значения для F¹⁹ $1,8 \cdot 10^4$ и $3,0 \cdot 10^2$ сек. Постоянное магнитное поле 4000 гс. Наблюдалась зависимость T_1 и T_2 от ориентации кристалла относительно внешнего поля. Температурная зависимость T_1 и T_2 подтверждает предположение о том, что релаксация обусловлена парамагнитными примесями. Отношение времен релаксации T_1 для Li⁷ и F¹⁹ равно отношению гиромангнитных факторов для этих ядер. И. Александров

76372. Измерение скорости протонного обмена в растворах ацетилацетона в диэтиламин и триэтиламин методами ядерного магнитного резонанса. Ривс, Шнейдер (Nuclear magnetic resonance measurements of proton transfers in acetylacetone in diethylamine and triethylamine. Reeves L. W., Schneider W. G.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 5, 793—800 (англ.)

Спектр протонного резонанса показывает, что при растворении ацетилацетона в триэтиламин (при концентрациях 0,1—0,85 моля) первый полностью находится в энольной форме; анализ структуры спектра показывает, что происходит обмен протона между группами

ОН и =СН— энольной формы. При добавлении диэтиламина происходит обмен протона между группами NH, ОН и =СН—. Авторы считают, что обмен обусловлен водородными связями. Установлено, что в присутствии диэтиламина скорость обмена протона между кетонной и энольной формой становится настолько высокой, что в спектре ядерного магнитного резонанса от протона наблюдается один усредненный сигнал. И. Александров

76373. Относительные знаки спин-спиновых взаимодействий в ядерном магнитном резонансе. Александер (Relative signs of spin-spin interactions in nuclear magnetic resonance. Alexander S.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 358—359 (англ.)

Если молекула содержит 3 взаимодействующих группы или более, то путем теоретич. интерпретации наблюдаемого спектра ядерного магнитного резонанса можно определить относительные знаки констант спин-спиновых взаимодействий J_{ij} между ядрами. Такие определения проделаны для виниловых протонов 3,3-диметил-1-бутена (I) и 1-бутена (II). Вычисления спектра производились на электронной машине. Для I получены значения: константы хим. сдвига одиночного протона и двух метиленовых протонов соответственно 31,8; 3,1; 0; константы для взаимодействия одиночного протона с двумя другими 17,5 и 10,8 и для взаимодействия метиленовых протонов между собой 1,4. Как видно, все константы J одного знака. В II определены значения хим. сдвига: —80 (метиленовые протоны), 29,9 (одиночный протон), 2,9 и 0 (2 других виниловых протона), и значения констант J : —4,3 (одиночный протон виниловой группы с метиленовым протоном), 1,9 и 1,3 (2 других виниловых протона с метиленовым). Как видно, в этом случае константы J имеют противоположные знаки. Это противоречит теоретич. выводу, что константы спин-спиновых взаимодействий между протонами всегда положительны. К. Валлов

76374. Спектр ядерного резонанса и структура SF₆. Коттон, Джордж, Уо (Nuclear resonance spectrum and structure of SF₆. Cotton F. A., George J. W., Waugh J. S.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 5, 994—995 (англ.)

При —100° исследован спектр магнитного резонанса ядер F¹⁹ в SF₆. В спектре имеется два триплета равной интенсивности, удаленных друг от друга на 1920 гс; соотношение интенсивностей в каждом триплете 1:2:1; расстояния между компонентами в триплетах 78 гс. Такой характер спектра исключает симметрию типа D_{3d}, D_{2h}, C_{4v}, D_{4h} и T_d для молекул SF₆. Предполагается, что она имеет неплоскую конфигурацию с симметрией типа C_{2v}, что согласуется с данными, полученными другими методами. Спектр сильно зависит от т-ры и наличия примесей. Повышение т-ры приводит к почти полному расплыванию линий, наличие примесей — к быстрому обмену атомами F и, как следствие, к уширению линий и исчезновению сверхтонкой структуры. Исследован также спектр SeF₆ неопределенной степени чистоты, содержащий одиночную линию при т-ре >25°. Л. Крушинский

76375. Химическое смещение протонного магнитного резонанса свободных (в газах) и ассоциированных (в жидкостях) молекул гидридов. Шнейдер, Бернштейн, Попп (Proton magnetic resonance chemical shift of free (gaseous) and associated (liquid) hydride molecules. Schneider W. G., Bernstein H. J., Pople J. A.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 601—607 (англ.)

До сих пор не удалось удовлетворительно объяснить наблюдаемые на опытах значения хим. сдвига (ХС) протонного резонанса (ПР) в свободных моле-

кулах. Авторы считают, что причиной этого является использование данных, полученных из ПР в жидко-материалах, без учета ассоциации молекул. С целью выяснения вопроса о вкладе ассоциации в хим. сдвиг ПР на частоте 40 Мгц проделаны измерения ХС в га-зах (ассоциация отсутствует, поправкой на объемную магнитную восприимчивость можно пренебречь) и в жидкостях. ХС, связанное между ХС жидкости (при т-ре, немного превышающей т-ру плавления, когда число ассоциаций наибольшее) и газа. ХС определялось от-носительно CH_4 . Измерения проделаны на C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , NH_3 , H_2O , PH_3 , H_2S , HCl , HBr , HI , HF , HCN ; ХС, связанное образованию ассоциаций в жидкостях (при т-рах — 88, —60, —82, —77, 0, —90, —61, —86, —67, —5, —60, —13° соответственно), равно (в миллионных долях резонансной частоты): 0; 0,43; 1,30; 1,05; 4,58; 0,78; 1,5; 2,05; 1,78; 2,55; 6,65; 1,65. ХС убывает с ростом т-ры, так как при этом степень ассоциации убы-вает. Указанные ХС обязаны водородным связям вида $\text{X} \cdots \text{Y}$, в результате чего: 1) на протон Н дей-ствует магнитное поле, индуцированное в атоме Y, 2) присутствие атома Y изменяет распределение элек-трич. заряда в связи $\text{X}-\text{H}$, что изменяет ХС. Эффект 1 сдвигает линию в сторону, противоположную на-блюдаемой (по-видимому, этот эффект мал). Эффект 2 сдвигает линию в наблюдаемую сторону и дает срав-нимые с наблюдаемыми величины ХС. К. Валиев

76376. Спектр ядерного магнитного резонанса Al^{27} в кризоберилле. Хоккенберри, Браун, Виль-ямс (Nuclear resonance spectrum of Al^{27} in chryso-beryl. Hockenberry John H., Jr, Brown L. Carlton, Williams Dudley), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 367—372 (англ.)

При комнатной т-ре в поле 7800 э изучены спектры магнитного резонанса ядер Al^{27} в монокристаллах $(\text{Al}_2\text{BeO}_4)_n$. Положение резонансных линий сильно за-висит от ориентации кристалла в магнитном поле, что вызвано квадрупольными связями ядер. Выяснено, что в единичной ячейке кристалла содержатся 2 раз-личные группы ядер Al^{27} , отличающиеся величиной компонент тензора градиента электрич. поля на ядре; каждая группа содержит 4 ядра, отличающихся на-правлением главных осей тензора электрич. поля. Константы тензоров равны для I и II групп соответ-ственно: $eQ\varphi_{zz}/h = 2850 \pm 15, 2846 \pm 15$ кГц, $\eta = 0,94$, $0,76 (\pm 0,02)$ (η — коэф. асимметрии). Определены углы, образуемые главными осями тензоров и кри-сталлографич. осями. К. Валиев

76377. Ядерная магнитная релаксация в жидкости для молекул, содержащих три или четыре ядерных спина. Хаббард (Nuclear magnetic relaxation of three and four spin molecules in a liquid. Hubbard P. S.), Phys. Rev., 1958, 109, № 4, 1153—1158 (англ.)

В предположении, что релаксация обусловлена ди-польным взаимодействием ядерных магнитных момен-тов одной молекулы и что начальное состояние систе-мы ядерных спинов можно характеризовать опреде-ленной спиновой т-рой, решена задача о релаксации магнитных моментов ядер в молекулах, содержащих 3 или 4 эквивалентных ядра со спинами $1/2$. Рассчита-на зависимость матрицы плотности спиновой системы от времени. Вычисление компонент Фурье спектра броуновского вращения молекулы произведено с по-мощью дебаевской модели, как и в работе Бломбер-гена, Персела и Паунда (Bloembergen и др., Phys. Rev., 1948, 73, 7). Разработано обобщение этого метода, позволяющее определить функцию корреляции дви-жения векторов, соединяющих различные ядра. Ре-зультаты показывают, что внутренняя релаксация в системе трех и четырех эквивалентных ядер со спи-

нами $1/2$ описывается двумя экспонентами с различ-ным временем затухания.

И. Александров
76378. Основы химии фосфора. II. Измерения ядер-ного магнитного резонанса. Ван-Уэйзер, Кал-лис, Шулер, Джонс. III. Доказательства строения с помощью ядерного магнитного резонан-са. Каллис, Ван-Уэйзер, Шулер, Андер-сон (Principles of phosphorus chemistry. II. Nuclear magnetic resonance measurements. Van Wazer John R., Callis Clayton F., Shoolery James N., Jones Robert C. III. Structure proofs by nuclear magnetic resonance. Callis C. F., Van Wazer J. R., Shoolery J. N., Anderson W. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5715—5726; 79, № 11, 2719—2726 (англ.)

II. На частоте 12,3 Мгц проделаны измерения спек-тров ядерного магнитного резонанса на ядрах $\text{P} \sim 200$ в-в. Во всех случаях измерялось хим. сдвиг резонанса $\delta = 10^6(H_c - H_r)/H_r$, где H_c , H_r — резонансное поле для ядер P в изучаемом в-ве и в составе стан-дарта (85%-ная ортофосфорная к-та); в некоторых случаях наблюдалась также тонкая структура линий, обязанная спин-спиновым взаимодействиям ядер. Результаты измерений приведены в виде таблицы. Они позволяют сделать следующие выводы. 1. Каж-дый атом или радикал, соединенный с P , образующим 3 связи, всегда вносит один и тот же вклад в полное хим. сдвигение ядра P . Значения этих вкладов: H (+70), C_6H_5 (0), S (—22), F (—28), OC_6H_5 (—42), NR_2 (—48), OR (—57), $-\text{PX}_2$ (—60), J (—68), Cl (—73), Br (—80). Установлено, что пока электроотрицатель-ность заместителей $< 2,8$, их вклад в сдвигение умень-шается с ростом электроотрицательности. Для заме-стителей с электроотрицательностью $< 2,8$ наблюдает-ся обратная зависимость. 2. В молекуле, подобной P_4 , каждый атом P образует 3 изогнутые связи. Найдено что вклад в сдвигение каждой такой связи равен +190 для P_4 и +115 для (P_4S_3) . 3. Когда атомы P образуют 4 связи, вклады в сдвигение отдельных заместителей также можно в 1-м приближении считать постоянны-ми. Атомы H , C , N , P , S , Cl , Se , замещающие кислород в соединении с P , вызывают отрицательное сдвигение; F вызывает положительное сдвигение. Это означает, что при замене кислорода менее электроотрицатель-ным атомом сдвигение уменьшается. Делается попытка объяснить полученные результаты с точки зрения гибридизации АО.

К. Валиев
III. Исследовался магнитный резонанс ядер P^{31} в некоторых соединениях фосфора. Хим. сдвигения (Xc) и спин-спиновые расщепления (S_p) в наблюден-ных спектрах использовались для установления струк-турных ф-л исследованных соединений. ХС измеря-лись по отношению к 85%-ной H_3PO_4 . Во вторичных эфирах фосфористой к-ты наблюдается одна линия с дублетным S_p . Это заставляет выбрать для них одну из ф-л — $(\text{RO})_2\text{P}(\text{H})\text{O}$ (I) и $(\text{RO})_2\text{P}(\text{OH})$ (II). В случае структуры II резонанс наблюдался бы в поле, близ-ком к резонансному полю в третичных эфирах $(\text{RO})_3\text{P}$. Так как это не имеет места, следует предпочесть ф-лу I; S_p создается взаимодействием ядер атомов P и H , непосредственно соединенных друг с другом. Точность опытов такова, что примесь II не могла превышать 5%. Непосредственная связь атомов P и N вытекает также из анализа спектров первичных эфиров и сво-бодной фосфорной к-ты. В метилфосфине CH_3PH_2 на-блюдается триплет с отношением интенсивностей 1:2:1, в диметилфосфине $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ — дублет 1:1, в $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ — одиночный пик. В спектрах $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PF}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})\text{PF}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{F})\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ наблюдалась толь-ко S_p от связи P с F . Аналогичным образом авторы доказали, что анионы оксикислот с двумя атомами P — пиррофосфат (III), гипофосфат (IV), пиррофосфит

(V), изогипофосфат (VI), дифосфит (VII), а также анионы три- (VIII) и тетраполифосфата (IX) имеют соответственно структуры: $[O_3P-O-PO_3]^{4-}$ (III), $[O_3P-PO_3]^{4-}$ (IV), $[O_2(H)P-O-P(H)O_2]^{2-}$ (V), $[O_2(H)P_{(1)}-O-P_{(2)}O_3]^{3-}$ (VI), $[O_2(H)P_{(1)}-P_{(2)}O_3]^{3-}$ (VII), $[O_3P_{(1)}-O-P_{(2)}O_2-O-P_{(3)}O_3]^{4-}$ (VIII), $[O_3P_{(1)}-O-P_{(2)}O_2-O-P_{(3)}O_2-O-P_{(4)}O_3]^{4-}$ (IX). Анионы III, IV и V симметричны, так как в V наблюдается один спин-спиновой дублет (связь ядер P и H) с константой связи $J \approx 650$ гц, а в III и IV S_P нет, что может быть только в случае химически эквивалентных атомов P. Спектр VI указывает на существование связи ядер химически неэквивалентных атомов $P_{(1)}$ и $P_{(2)}$ через атом O с $I = 17$ гц; $I_{HP_{(1)}} = 620$ гц, $I_{HP_{(2)}} = 0$. Спектр VII можно объяснить, придавая константам связи значения $I_{P_{(1)}P_{(2)}} = 480$ гц, $I_{HP_{(1)}} = 444$ гц, $I_{HP_{(2)}} = 94$ гц. ХС между ядрами $P_{(1)}$ и $P_{(2)}$ равен $15,6 \cdot 10^{-6}$. Исследование протонного резонанса VII, растворенного в D_2O , подтверждает предложенную структуру; наблюдается кватер, обусловленный присутствием в анионе двух атомов P. Присутствие свободных ионов фосфора не было обнаружено ни в одном из р-ров изученных солей фосфорных к-т. Спин-спиновая связь ядер атомов P, разделенных атомом O, существует также в VIII и IX. В VIII наблюдается дублет от ядер $P_{(1)}$ и $P_{(3)}$ и триплет от $P_{(2)}$. ХС между $P_{(1)}$ и $P_{(2)}$ около $20 \cdot 10^{-6}$, $I_{P_{(1)}P_{(2)}} \approx 17$ гц. В IX наблюдаются 2 спин-спиновых дублета, что говорит о симметричности аниона. Вид спектра не дает возможности однозначно определить $I/P_{(2)}P_{(3)}$, которая должна быть либо равна нулю, либо близка к $I_{P_{(1)}P_{(2)}}$. Таким образом, ядерный резонанс дает точное физ. доказательство структур VIII и IX для анионов полифосфатов. Спектр сесквисульфида фосфора (X) подтверждает принятую структурную ф-лу. Наблюдается дублет 1:1 от трех кольцевых атомов P и кватер 1:3:3:1 от единичного атома P. Кватер и дублет разделены большим ХС $190 \cdot 10^{-6}$. В $P_4O_6S_4$ наблюдается один пик, в согласии с симметричной структурой этой молекулы. Наблюдалось расщепление от связи P и F через атом C в $[Cl_2FCP(N(CH_3)_2)_3] + Cl^-$



$I = 85$ гц. Спектр P^{31} триметилфосфита $P(OCH_3)_3$ представляет собой мультиплет с биномиальным распределением интенсивностей, возникающий из-за взаимодействия девяти протонов с P, через атомы C и O. При том же разрешении в трифенилфосфате, где протоны отделены от P тремя другими атомами, мультиплетной структуры нет. Диметилфосфит дает дублет, $I = 710$ гц, за счет ближайшего протона, и дальнейшее расщепление $I = 14$ гц, от протонов метильных групп. Спектр ортофосфорной к-ты не имеет структуры. Это значит, что атом H, связанный с P через O, участвует в быстром хим. обмене. Авторы приводят несколько примеров, когда, несмотря на отсутствие S_P , можно делать некоторые заключения о структуре молекул по ХС. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 66525.

Л. Шекун

76379. Протонный магнитный резонанс группы CH_3 . IV. Вычисление частоты туннельных переходов и времени T_1 в твердых веществах. Стейскал, Гутковский (Proton magnetic resonance of the CH_3 group. IV. Calculation of the tunneling frequency and

of T_1 in solids. Stejskal E. O., Gutowsky H. S.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 388—396 (англ.)

Теоретически исследовано движение группы CH_3 в твердых в-вах и его влияние на время спин-релаксационной релаксации протонов T_1 . Принимается, что потенциальная функция, определяющая энергию группы CH_3 в поле соседних молекул, имеет вид $V = (V_0/2)(1 + \cos 3\phi)$; движение CH_3 в этом поле описывается ур-нием Маттьё. Собственные значения последнего (уровни энергии группы CH_3) попарно близки; один уровень из каждой пары вырожден. Интервал между подуровнями пары увеличивается с мере роста энергии. Заселенность каждой пары уровней со средней энергией \bar{E}_i определяется факторами Больцмана, а средняя частота туннельных переходов $\nu_t = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{\infty} \nu_i \exp(-\bar{E}_i/RT) / \sum_{i=0}^{\infty} \exp(-\bar{E}_i/RT)$; ν_i — частота туннельных переходов, когда группа CH_3 находится на i -й паре уровней. Частота ν_t вычислена для барьеров высотой от 825,3 до 2770,9 см $^{-1}$; собственные значения ур-ния Маттьё вычислялись электронной машиной (результаты приведены в таблицах). Найденные значения ν_t использованы для вычисления T_1 ; учитывалось наличие двух движений, вызывающих релаксацию: туннельные переходы группы CH_3 вокруг оси 3-го порядка и переориентации всей молекулы в целом. Вычисления T_1 аналогичны расчетам Бломбергена и др. (Blombergen и др., Phys. Rev., 1949, 73, 679). Используется установленное авторами соотношение между временем корреляции теплового движения τ_c и частотой ν_t : $\tau_c = 1/3\nu_t$. Подробно обсуждается вопрос о характере спектра теплового движения молекул. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 5725.

К. Валиев

76380. Стерические эффекты в спектрах ядерного магнитного резонанса некоторых производных циклогексана, инданона и камфоры. Камлер, Шулери, Братчер (Steric effects on the nuclear magnetic resonance spectra of some cyclohexanone, indanone and camphor compounds. Kumler W. D., Shoolery James N., Brucher Frederick V., Jr.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 10, 2539—2536 (англ.)

Исследованы спектры ядерного магнитного резонанса при высоком разрешении циклогексана (I), 2-хлорциклогексана (II), 1-хлор-2-инданона (III), 1-бром-2-инданона (IV), D- α -хлоркамфоры (V), D- α -хлоркамфоры (VI), D- α -бромкамфоры (VII), D- α -дибромкамфоры (VIII). Результаты сопоставлены с предсказаниями, основанными на учете стерич. факторов (больших размеров атома брома). Мультиплетность и распределение энергии в спектрах I, II и III полностью определяются числом неэквивалентных протонов. Спектр IV сходен со спектром III, одна линия, отвечающая протону, соседнему с атомом брома, сдвинута на 6 гц в сторону низких полей (направление сдвига противоположно наблюдаемому в аллифатич. бромидах). Пик протона, присоединенного к третьему атому углерода, также сдвинут в сторону более низких полей и расширен. Авторы связывают эти особенности спектра IV со стерич. влиянием атома брома или его магнитной анизотропией. Характер спектров V и VI сильно зависит от положения атома хлора (соединение с хлором в α -положении дает дублет, соединение с хлором в α' -положении — сильно сдвинутую одиночную линию). Введение атомов брома (VII и VIII) приводит к изменениям того же характера, как и в случае производных инданона.

Л. Крушинский

76381. Протонный магнитный резонанс смесей уксусной кислоты, фенола и воды с пиридином. Тоёода, Иканоуэ, Исабэ (Proton magnetic resonance

ce studies of the acetic acid, phenol, and water in mixtures with pyridine. Toyoda Koichi, Ike-noue Tsuneo, Isobe Taro, J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 356—357 (англ.)

Изучено хим. смещение (ХС) линий протонного резонанса в смесях уксусной к-ты (I), фенола (II) и воды с пиридином (III). Во всех случаях при мол. конц-ии III ~ 50% ХС протонов группы OH достигает максимума, а интервал между линиями орто- и пара-протонов монотонно уменьшается с уменьшением конц-ии III; (приведены графики зависимости ХС от конц-ии пиридина для: 1) OH-протонов относительно



кольцевых протонов II в системе II + III, 2) OH-протонов относительно CH₃-протонов в системе I + III, 3) OH- и пара-протонов в системе вода + III, а также расстояния между линиями орто- и пара-протонов в указанных смесях). Последний результат объясняется возникновением в бинарных смесях с III быстрого протонного обмена. Изменение же хим. смещения линий объясняется возникновением водородной связи одного из двух типов: А или Б.

К. Вальнев

76382. Молекулярная поляризуемость. Анизотропия семи монозамещенных бензола и нитрометана, растворенных в четыреххлористом углероде. Ле-Февр, Рао (Molecular polarisability. The anisotropies of seven monosubstituted benzenes and of nitromethane as solutes in carbon tetrachloride. Le Fevre R. J. W., Rao B. Purnachandra, J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1465—1468 (англ.))

При помощи измерений деполяризации рассеянного света определены мол. анизотропии $\infty \delta^2$, приведенные к бесконечному разбавлению, для толуола (I), фтор- (II), хлор- (III), бром- (IV) и йодбензола (V), для нитробензола (VI), бензонитрила (VII) и нитрометана (VIII), растворенных в CCl₄. Методика эксперимента и детали вычислений приведены в работе авторов (РЖХим, 1958, 16822). Значения $\infty \delta^2$ оказываются меньше, чем значения δ^2 в газовой фазе, но для I, III, IV и VI примерно равны δ^2 в жидкости. Полученные значения $\infty \delta^2$ совместно с значениями мол. рефракции и постоянной Керра, взятыми из предыдущих работ Ле-Февра и Ле-Февра, используются для вычисления главных полуосей эллипсоида поляризуемости для монозамещ. бензола. Полученные значения поляризуемостей b_1 , b_2 и b_3 опираются целиком на эксперим. данные и не связаны с произвольными предположениями, делавшимися ранее. Найдены следующие значения величин b_1 , b_2 и b_3 (10^{23}): для I 1,27; 1,40; 0,87; для II 1,12; 1,13; 0,70; для III 1,47; 1,25; 0,82; для IV 1,68; 1,30; 0,89; для V 1,97; 1,58; 0,90; для VI 1,61; 1,20; 0,86; для VII 1,61; 1,16; 0,81; для VIII 0,530; 0,474; 0,423. Пересчитаны значения главных поляризуемостей C—X-связей в различных замещенных метана и бензола (X = F, Cl, Br, J, CN, NO₂ или CH₃). Вычислены направленные экзальтации поляризуемости для CX-связей в соединениях C₆H₅X, определенные как разности соответствующих поляризуемостей и в соединениях C₆H₅X и CH₃X. Отмечается положительная поперечная экзальтация для толуола, что связано, по мнению авторов, со сверхсопряжением между H+ и -CH₂C₆H₅ и соответствующим перераспределением электронной плотности.

Э. Бютнер

76383. Ориентационная поляризация дипольных газов, растворов и жидкостей с учетом внутреннего поля. Боргард А. А., Изв. АН ССР. Сер. физ., 1958, 22, № 3, 268—273. Дискус., 273—275

Предлагается исправленный вариант теории Дебая, основанный на теории автора и Б. Н. Финкельштейна

(Ж. эксперим. и теор. физики, 1950, 20, 887). Производится вычисление функции распределения абс. значений статистич. внутреннего поля, отнесенных к средней напряженности внутреннего поля для молекулы, находящейся в среде из мол. диполей. Предполагается полное отсутствие корреляции между соседними диполями. Оценивается влияние внешнего поля на распределение внутреннего поля. В рассматриваемом приближении ориентационной поляризации это влияние незначительно и линейно относительно внешнего поля. Рассматривается упругая поляризация молекулы внутренним полем и ее влияние на среднее значение косинуса угла между внутренним и эффективным полями. На основе полученных результатов, в хорошем согласии с опытом, вычисляется средняя поляризация и диэлектрич. постоянные для ряда чистых полярных жидкостей (бензофенона, ацетофенона, этилнитрата и др.). Обсуждаются причины слабого влияния корреляции направлений между ближайшими диполями. Приводятся результаты вычислений эффективного дипольного момента полярной молекулы в неполярном растворителе с учетом объема молекулы. Обсуждается вопрос об эквивалентности теорий поляризации Дебая и Кирквуда.

Э. Бютнер

76384. Распределение заряда и дипольный момент пиридина. Браун, Хеффернан (Charge distribution and dipole moment of pyridine. Brown R. D., Heffernan M. L., Austral. J. Chem., 1957, 10, № 4, 493—495 (англ.))

С помощью методов Паризера и Парра производится расчет распределения π -электронной плотности в пиридине (I) с учетом взаимодействия низшей и возбужденных конфигураций, возникающих при переходе электрона с одной из двух верхних связывающих орбит на одну из двух низших разрыхляющих. Результаты применяются для расчета дипольного момента (μ в D) I. Небольшой вычисленный μ π -электронов (0,356), сложенный с моментами гибридизации γ -атома водорода (0,199) и азота (1,788), дает общий теоретич. момент I 2,33 (эксперим. 2,25). Согласно теории с опытом указывает на малую поляризацию σ -связи C—N, имеющей почти чистый ковалентный характер.

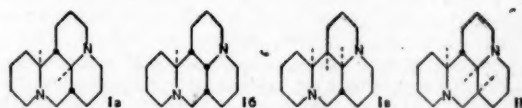
М. Лусферова

76385. Дипольные моменты и конформации матридина и родственных соединений. Эда, Цуда, Кубо (The dipole moments and the conformations of matridine and related compounds. Eda Bunzo, Tsuda Kyosuke, Kubo Masaji, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 10, 2426—2428 (англ.))

Гетеродипольным методом в бензоле определены дипольные моменты (μ) матридина (I) 0,63, алломатридина (II) 1,27, 2-метилпергидропридо-[3,4,5-*i,j*]-хинолизидина (III) 1,30, хинолизидина (IV) 0,74, гексагидрохинолизидина (V) 0,76, спартеина (VI) 0,80, α -изоспартеинмоногидрата (VII) 1,95 D. На основании этих данных производится анализ пространственной структуры гофрированных 6-членных колец в I—VII.

Г. Карцев

76386. Дипольные моменты матридина и алломатридина. Цуда, Эда, Кубо (Dipole moments of matridine and allomatridine. Tsuda Kyosuke, Eda Bunzo, Kubo Masaji, Pharmac. Bull., 1957, 5, № 6, 624—625 (англ.))



С целью установления строения матридина (I) и алломатридина (II) определены их дипольные мо-

менты (μ в D) в бензоле при 25°: I 0,63 и II 1,27. μ Группы N(—C)₃ может быть с достаточной точностью определен из μ хинолизида и гексагидроололидина, μ которых при тех же условиях соответственно равны 0,74 и 0,76. Авторы делают вывод, что II следует приписать строение (Ia), тогда как I соответствует одна из трех возможных форм: Ia, Ib, Ic.

М. Луферова

76387. N-окиси и родственные соединения. Часть IX. Дипольные моменты комплексных соединений пиридин- и триметиламинтригидрида и тригалогенидов бора. Бакс, Катрицкий, Саттон (N-oxides and related compounds. Part IX. The electric dipole moments of pyridine- and trimethylamine-boron trihydride and trihalide complexes. Bax C. M., Katrietzky A. R., Sutton L. E.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1258—1263 (англ.)

В продолжение предыдущих работ (часть VIII, РЖХим, 1958, 59932) измерены гетеродинным методом при 25° в бензоле дипольные моменты (μ в D) следующих соединений: пиридинтригидрида бора $5,86 \pm 0,01$, пиридинтрифторида бора $6,90 \pm 0,05$, пиридинтрибромид бора $7,90 \pm 0,06$, триметиламинтригидрида бора $4,62 \pm 0,01$, триметиламинтрибромид бора $6,57 \pm 0,01$. Алгебраич. разность μ между комплексами пиридина (I) и триметиламина (II) рассматривается как μ электронного смещения, вызванного полярной дативной связью между I и акцептором. Для соединений бора эти разности приблизительно постоянны, но меньше, чем разности между I и II, и имеют отрицательный знак, для соединений с атомом кислорода — положительный. Совместное поляризующее действие дативной связи и координированного аддукта одинаково в ряду BH_3 , BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , хотя общий момент возрастает. В комплексах II орбита атома азота, участвующая в связи N—C, имеет в большей степени s-характер, чем самом II. При изменении гибридизации μ неподеленной пары и всей молекулы увеличивается, а кажущийся мезомерный момент в I уменьшается. В соединениях с атомом кислорода неподеленные электроны смещаются в кольцо. Разности μ соединений HCX_3 и комплексов I или II растут в ряду F, H, Cl, Br. Акцепторная функция, обусловленная наличием у атома бора незаполненной низлежащей орбиты и формальным положительным зарядом на атоме, вследствие полярности связей B—X, изменяется в порядке $\text{BF}_3 < \text{BH}_3 \leq \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$. Этот порядок объясняется уменьшением обратной координации X-атомов $\text{H}_2\text{B}=\text{X}+$ с π -связями, понижающей формальный положительный заряд: $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3$. С другой стороны, положительный заряд на атоме бора притягивает свободную пару электронов, а отрицательные заряды на X-атомах отталкивают их. Отталкивание уменьшается с ростом расстояния B—X.

М. Луферова

76388. Спектроскопическое определение дипольных моментов ароматических соединений в первом возбужденном синглетном состоянии. Липперт (Spektroskopische Bestimmung des Dipolmomentes aromatischer Verbindungen im ersten angeregten Singulettzustand. Lippert E.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 8, 962—975 (нем.)

На основании зависимости волновых чисел максимумов флуоресценции и поглощения от ориентационной поляризации p-ров в различных p-рителях и при учете дипольных моментов основных состояний μ_g определены дипольные моменты возбужденного состояния μ_e некоторых мерополарных соединений: (1-я цифра — μ_g , 2-я цифра — μ_e): 4-амино-4'-нитродифенил (I) 6,4; 18; 2-амино-7-нитрофлуорен (II) ~ 7; 25; 4-диметиламин-4'-нитростильбен (III) 7,6; 32; 4-ди-

метиламин-4'-цианстильбен (IV) 6,1; 29; 4-диметиламинобензаль-4'-нитроанилин (V) 3,6; 38; γ -14-(5-оксиз-3-фенилизоксазол)-4-бутадиенил-N-метилпиридиниум бетаин (VI) 33; ≥ 20 . Измерения производились в 45 различных p-рителях. Для I—V найдено, что $\mu_e > \mu_g$. Это, по мнению автора, объясняется наличием в возбужденном состоянии $>50\%$ сильнополярной пиридонной резонансной структуры типа D—R— (D — донор электронов, R — сопряженная ароматическая система, A — акцептор электронов). В случае I наоборот, наблюдается соотношение $\mu_g > \mu_e$, так как по мнению автора, участие вышеуказанной структуры значительно меньше в возбужденном состоянии, чем в основном. Дано подробное теоретич. обоснование вышеуказанного метода.

Г. Караван

76389. Молярная поляризуемость. Молекулярные константы Керра и дипольные моменты спиртов и других производных пентаэритрита. Ле Февр, Смит (Molecular polarisability. The molar kerr constants and dipole moments of spiro- and other derivatives of pentaerythritol. Le Fèvre C. G., Lèvre R. J. W., Smith M. R.), J. Chem. Soc., 1958, 5, janv., 16—23 (англ.)

При 25° в p-ре четыреххлористого углерода измерены мол. константы Керра при бесконечном разбавлении ($K_\infty \cdot 10^{12}$) (1-я цифра) и дипольные моменты (μ в D) (2-я цифра) для производных пентаэритрита: I тетрагидрид-I (II) 1,30; 0,65; тетрабромид-I (III) 0,85; 0,68; тетраацетат-I (IV) 10,5; 2,37; диметилен- (V) —19,6; 2,69; дизензилиден-I (VI) —90,2; 2,43 и тетраэритрометана 2,98; 0,58. Для всех соединений, особенно для IV, общая поляризация превышает молярную рефракцию, что объясняется атомной поляризацией. Небольшие значения K_∞ подтверждают для II и III структуру плоского квадрата с четырьмя группами в углах и с центральным атомом углерода в середине. V и VI характеризуются отрицательными константами Керра. В V два спиро-1,3-диоксановых кольца могут иметь конфигурации в виде «ванны» или в виде «кресла». Сравнение полученных эксперим. данных с рассчитанными для различных конфигураций указывает, что следует отдать предпочтение конфигурации «кресло — кресло».

М. Луферова

76390. Теоретическое изучение магнитной восприимчивости молекул. Тилльё (Contribution à l'étude théorique des susceptibilités magnétiques moléculaires. Tillieu J.), Ann. de phys., 1957, 2, № 74, 471—497 (франц.)

Излагаются основы классич. и квантовомеханич. теорий магнитной восприимчивости χ многоэлектронных систем. Дается обзор теоретич. расчетов χ для молекул H_2 , HO , O_2 , N_2 и CH_4 . Для расчета квантовомеханич. системы, находящейся в основном состоянии, предлагается вариационный принцип, позволяющий вычислить χ без знания волновых функций и уровней энергии возбужденных состояний системы. Рассматривается вопрос о градиентной инвариантности общих ф-л, получаемых из этого вариационного принципа.

Т. Ребане

76391. Магнитные исследования солей Cu (2+). Часть III. Строение n-алканоатов Cu (2+) в растворе. Мартин, Уитли (Magnetic studies with copper (II) salts. Part III. The constitution of copper (II) n-alkanoates in solution. Martin R. L., Whitley Alice), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1394—1402 (англ.)

Для выяснения вопроса о том, имеют ли соли карбоновых кислот с медью двухъядерное (часть II, РЖХим, 1958, 38667) или одноядерное строение проведено магнитное спектральное и криоскопич. исследование солей Cu (2+) с муравьиной, уксусной, про-

ионовой, масляной, валерьяновой, лауриновой, стеариновой и бегеновой к-тами в диоксане, бензоле и воде при конц-ях 0,004—0,123 М. Все соли в воде имеют при 20° магнитные моменты 1,85—1,95 μ_B , в бензоле для формиата найдено 1,01, для остальных 1,25—1,37, в диоксане для пропионата и бутирата ~1,42 μ_B , так что в органич. р-рителях момент понижен, как и в твердом состоянии. Это показывает, что соли имеют двухъядерное строение, которое нарушается при растворении в воде. Дополнительное понижение момента в диоксане может быть связано с образованием двухъядерного сольвата. По криоскопич. данным, мол. вес в диоксане составляет 1,9—2,1 от формульного, что также подтверждает димерный характер. В воде найден мол. вес, равный 0,6—0,7 от формульного из-за разрыва алкановых мостиков. Р-ры в диоксане и бензоле не проводят электрич. тока, а р-ры в воде — проводят. В органич. р-рителях найдена полоса поглощения при 3750 Å, отнесенная ранее (РЖХим, 1957, 3477, 43726) к взаимодействию Cu—Cu , тогда как в водн. р-рах этой полосы нет. Отмечено, что димерный характер в диоксане установлен и для формиата, не димеризованного в твердом состоянии, за счет образования двухъядерного сольвата, выделенного в кристаллич. состоянии и имеющего магнитный момент ~1 μ_B . Высшие алканаты обнаруживают явления крит. растворения, указывающие на переход от бимолекулярной агрегации к мицеллярной с числом молекул в мицелле 6—8. М. Дяткина

76392. Магнитная восприимчивость смесей ацетон-хлороформ. Майерс, Смит (The magnetic susceptibility of acetone + chloroform mixtures. Myers W. R., Smith Robert C.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 5, 629—632 (англ.)

Методом Гюи измерена магнитная восприимчивость χ смесей ацетон-хлороформ 10 различных весовых конц-ий. Найдено линейное изменение χ с конц-ей в отличие от данных некоторых авторов, ранее изучавших эти смеси (Rautenfeld, Steurer, Z. phys. Chem., 1942, B 51, 39). Одновременно на весах Гюи получены с точностью $\pm 4 \cdot 10^{-3}$ гсм⁻³ значения плотностей этих смесей. Плотность, более чувствительная к эффектам взаимодействия, чем χ , также линейно меняется с конц-ей. Измерены на рефрактометре Аббе показатели преломления смесей. Функция $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ меняется линейно с изменением объемной конц-и. В смесях, по-видимому, отсутствует взаимодействие между компонентами. В. Белова

76393. Закономерности в средних магнитных восприимчивостях парафиновых углеводородов и спиртов.

Злборов В. А., Пентин Ю. А., Татевский В. М., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 3, 707—709

Разработанная ранее аддитивная схема расчета физ.-хим. свойств производных парафиновых углеводородов (РЖХим, 1958, 69752) применена для вычисления средних магнитных восприимчивостей χ ряда парафиновых углеводородов и одноатомных спиртов. Сопоставление эксперим. и рассчитанных значений χ показывает вполне удовлетворительное их согласие. Приведена таблица постоянных χ_{ij}^{kl} для расчета значений χ различных парафиновых углеводородов и спиртов. Ю. Пентин

76394. Строение молекул и внутреннее вращение в гексахлорэтано, гексахлордисилане и трихлорметилтрихлорсилане. Морино, Хирота (Molecular structure and internal rotation of hexachloroethane, hexachlorodisilane, and trichloromethyl-trichlorosilane. Morino Yonezo, Hirota Eizi), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 185—197 (англ.)

Электронографическим методом исследовано строение молекул $\text{Cl}_3\text{C—CCl}_3$ (I), $\text{Cl}_3\text{C—SiCl}_3$ (II) и $\text{Cl}_3\text{Si—}$

—SiCl_3 (III) и внутреннее вращение в них. Авторы пользуются секторально-микрофотометрич. методом (Karle I. L., Karle J., J. Chem. Phys., 1949, 17, 1052). Из эксперим. кривых интенсивности строятся сначала обычная модифицированная кривая радиального распределения, а затем предложенная авторами немодифицированная кривая. Для оценки высоты потенциальных барьеров V использованы 2 метода: первый (для больших V) состоит в вычислении V из наблюдаемых средних квадратичных амплитуд пар атомов $\text{Cl} \dots \text{Cl}$, находящихся в *gauche*-положении (при этом вклад скелетных колебаний оценивается с помощью силового поля Юри-Брэдли), второй (для малых V) основан на вычислении интенсивности рассеяния модельной молекулы с определенным V , усредненной по всем углам внутреннего вращения с соответствующими весами. Первый метод применен к I, второй к III; для II использовались оба метода, которые дали близкие результаты. Высота барьеров для I, II и III равна соответственно 10,8; 4,3 и 1 ккал/моль. О. Птицын

76395. Микроволновые спектры молекул, обладающих внутренним вращением. III. Триметиламин. Лайд, Манн (Microwave spectra of molecules exhibiting internal rotation. III. Trimethylamine. Lide David R., Jr., Mann D. E.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 572—576 (англ.)

С помощью спектрометра со штраховской модуляцией исследован спектр $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ — простейшей молекулы с несколькими волчками. Обнаружены 2 группы линий при 17,4 и 34,9 кМгц, соответствующих переходам $J = 0 \rightarrow 1$ и $1 \rightarrow 2$. В основном колебательном состоянии спектр соответствует симметричному волчку с постоянными для $(\text{C}^{12}\text{H}_3)_3\text{N}$: $B_0 = 8720,86 \pm 0,02$ Мгц, $D_J = 5 \pm 2$ кгц; $D_{JK} = 0 \pm 5$ кгц; $eqQ(\text{N}^{14}) = -5,47 \pm 0,03$ Мгц; $\mu = 0,612 \pm 0,003$ D; для $(\text{C}^{13}\text{H}_3)_3\text{N}$ $a = 8719,3 \pm 0,2$; $b = 8445,5 \pm 0,2$; $c = 5200 \pm 200$ Мгц. Полагая, что оси симметрии групп CH_3 проходят через N, и рассматривая предельные случаи — структура групп CH_3 соответствует структуре метана ($\angle \text{HCH} = 109,9^\circ$; $r_{\text{CH}} = 1,090$ Å) и пропилена ($\angle \text{HCH} = 107,1^\circ$; $r_{\text{CH}} = 1,090$ Å), авторы находят $r_{\text{NC}} = 1,472 \pm 0,008$ Å; $\angle \text{CNC} = 108,7^\circ \pm 1,0^\circ$.

Из эффекта Штарка для перехода $J = 0 \rightarrow 1$ определен дипольный момент молекулы $0,612 \pm 0,003$ D. Наблюдались сателлиты линий, соответствующие переходам в возбужденных состояниях крутильных колебаний; нет линий, отвечающих туннельному переходу через барьер. По интенсивности сателлитов определены частоты крутильных колебаний $\nu_a = 263 \pm 20$ см⁻¹ для A_2 и $\nu_e = 290 \pm 20$ см⁻¹ для E . Потенциальная энергия молекулы с тремя волчками имеет вид $2V = V_0 - V_1 \sum_{i=1}^3 \cos 3\varphi_i - V_2 \sum_{i>j} \cos 3\varphi_i \cos 3\varphi_j - V_3 \cos 3\varphi_1 \cos 3\varphi_2 \cos 3\varphi_3 + V_4 \sum_{i>j} \sin 3\varphi_i \sin 3\varphi_j + V_5 \sum_{i+j+k} \cos 3\varphi_i \sin 3\varphi_j \sin 3\varphi_k \approx K \sum_{i=1}^3 \varphi_i^2 + 2L \sum_{i>j} \varphi_i \varphi_j$; $K = \frac{1}{2}(V_1 + 2V_2 + V_3)$; $L = \frac{1}{2}(V_4 + V_5)$. и $\omega_a = [\hbar^2/2I_a(K + 2L)]^{1/2}$; $\omega_e = [\hbar^2/2I_e(K - L)]^{1/2}$. Из опытных значений I_a , I_e , ω_a и ω_e (I_a и I_e — приведенные моменты волчков) авторы находят $K = 6900 \pm 700$ см⁻¹; $L = -300 \pm 100$ см⁻¹. Можно полагать, что члены взаимодействия V_2 и V_3 малы и одного порядка с V_4 и V_5 , так что $K \approx \frac{1}{2}V_1$, откуда $V_1 = 1530$ см⁻¹ = 4400 ккал/моль. Потенциал внутреннего вращения для одной группы CH_3 почти не зависит от положения двух других групп CH_3 . Часть II см. РЖХим, 1958, 31477. Т. Бирштейн

76396. О механизме образования водородных мостиков O—H ... O. Хофаккер (Zum Bindungsmechanismus von O—H ... O-Wasserstoffbrücken. Hofacker Ludwig), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 8, 1048—1053 (нем.)

Дается обзор теорий образования водородной связи (ВС) (электростатич. теории и теории валентных структур). Показано, что электростатич. теория не согласуется ни с экспериментом, ни с современными представлениями об электронной структуре взаимодействующих молекул. Исследование ВС в рамках теории валентных структур также наталкивается на ряд трудностей. По мнению автора, правильное объяснение ВС может дать квантовомеханич. модель, основанная на применении метода МО. Библ. 26 назв.

В. Коряжкин

76397. Исследование с помощью спектров комбинационного рассеяния межмолекулярных взаимодействий, обусловленных водородными связями, в бинарных смесях с максимумом температуры кипения (минимумом давления пара). Шваб, Глатцер (Untersuchung intermolekularer Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen in binären Gemischen mit Siedemaximum (Dampfdruckminimum) mittels Ramanspektren. Schwab G.-M., Glatzer G.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 8, 1028—1048. Diskuss., 1048 (нем.)

С помощью спектров комб. расс. изучено межмолекулярное взаимодействие в бинарных системах с максимумом t -ры кипения: пиридин, диоксан, пентанон-3 и ацетилацетон с RCOOH , ($\text{R} = \text{H}$, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7) и CHCl_3 с ацетоном, бутаном и пропионовым альдегидом. Изменения в частотах, интенсивностях и полуширинах линий компонентов смеси находятся в тесной зависимости от величины максимума t -ры кипения и числа конфигураций, образующих водородные связи. Мостиковые водородные связи стабилизируют гетерополярные структуры молекул акцепторов (пиридиневые, оксониевые и кетоструктуры). В спектрах соединений с сопряженными двойными связями встречаются новые линии 1007 и 1021 см^{-1} . Силовые постоянные связи, соединенные с мостиком, изменяются. Сделано отнесение частот к деф. и вал. кол. мостика. Авторы делают вывод о наличии двух различных типов мостиковых связей (сильной гетерополярной и слабой гомеополарной) и в соответствии с этим предлагают различные граничные структуры для сольватных комплексов.

Е. Шусторович

76398. Влияние межмолекулярной водородной связи на прочность связей внутри молекулы. Васенко Е. Н., Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1957, 2, № 1, 139—143

Изучались ИК-спектры жидкого формамида (I) и его p -ров в ацетоне (II) и в воде (III). В жидком I все карбонильные группы связаны между собой водородными связями (ВС) и полоса CH находится при 2876 см^{-1} . В 10%-ном p -ре I в II происходит ослабление связи CH ; полоса сдвинута до 2826 см^{-1} . При растворении I в III возникают ВС I—III. Сдвиг максимума полосы CH до 2903 см^{-1} указывает на большую прочность ВС $\text{C}=\text{O} \dots \text{H}-\text{N}-\text{I}$ —III по сравнению с ВС $\text{C}=\text{O} \dots \text{H}-\text{N}-\text{I}$ —I.

О. Ульянова

76399. Исследование водородной связи. IV. Теоретическое определение энергии поляризации электронов. Фишер-Яльмаш, Гран (Studies of the hydrogen bond. IV. Theoretical determination of electronic polarization energies. Fischer-Hjalmar Ingä, Grahñ Ragnar), Acta chem. scand., 1958, 12, № 3, 584—585 (англ.)

В целях оценки роли поляризационного эффекта в образовании водородной связи (ВС) по методу ЛКАО МО рассматривается система $-\text{O}'\text{H}' \dots \text{OH}_2$. При вычислениях энергии поляризации учитывается поляризация молекулы H_2O в поле протона атома H' и поляризация атома H' в поле молекулы H_2O . Результаты, полученные авторами (1,7 ккал/моль), дает только нижнюю границу энергии поляризации. Для сравне-

ния изучается взаимодействие двух молекул H_2S , образующих ВС. В этом случае поляризационный эффект практически отсутствует. Для молекул H_2O поляризационная энергия ВС сравнима по порядку величины с электростатич. энергией (Bauer E., Magat M. J. phys. et radium, 1938, 9, [7], 319). Часть III см. Arkiv fys., 1949, 1, 495.

Е. Пшеничнов

См. также: Структура молекул: неорганич. 76423, 76428, 76433; органич. 76436—76438, 76441, 77460, 77463. Теория твердого состояния 76451, 76454, 76455, 76458, 76466, 76470, 76511, 76540. Спектры 76491, 76786. Магнитные св-ва 76549. Др. вопр.: молекулярная структура жидкостей 76585; необычные валентные состояния 76923

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер

76400. Развитие кристаллохимии. Нита Исаму, Кагаку, Chemistry (Japan), 1958, 13, № 2, 86—88 (японск.)

Обзор.

Э. Г.

76401. Развитие методов анализа структуры кристаллов. Ватанаба Токуносукэ, Кагаку, Chemistry (Japan), 1958, 13, № 2, 105—106 (японск.)

Обзор. Библ. 17 назв.

Э. Г.

76402. Кристаллы и электронная микроскопия. Миватари Хидэдзи, Уэда Нацу, Кагаку, Chemistry (Japan), 1958, 13, № 2, 88—96 (японск.)

Обзор. Библ. 15 назв.

76403. Некоторые данные по кристаллохимии водорода. Вайнштейн Б. К., Кристаллография, 1958 3, № 3, 293—297

Расстояния от атома H до других атомов в кристаллич. структурах описываются лучше всего при следующих значениях радиусов H: ионного 1,5 А, металлического 0,41 А, ковалентного 0,30—0,35 А. В ряде случаев наблюдаются отклонения от аддитивности, в частности расстояние $\text{C}-\text{H}$ зависит от характера других связей атома C и для тетраэдрч. атома C составляет $\sim 1,12$ А. Рассмотрены некоторые данные, касающиеся водородной связи.

Резюме автора

76404. О соотношении между гибридными связями и структурами металлов. Олман, Коулсон, Юм-Розери (On the relation between bond hybrids and the metallic structures. Altmann S. L., Coulson C. A., Hume-Rothery W.), Proc. Roy. Soc., 1957, A240, № 1221, 145—159 (англ.)

На основании распределения электронов по орбиталям и данных таблицы Кимболла предполагается, что объемноцентр. куб. структура образуется при резонансе гибридных орбит $(sd^3)^m(d^4)^n(d^3)^q$ (используются только четные функции), в основе гранецентр. структуры лежат гибридные орбиты p^3d^3 , смешанные четные и нечетные, образующие тригон. антипризму. Резонанс гибридных орбит $(spd^4)^m(pd^5)^n(sd^2)^q$ приводит к структуре с плотнейшей гексагон. упаковкой. Индексы m , n и q указывают на долю участия данного вида гибридных орбит. Показано, что вид структуры связан с долей участия d -функций в гибридных орбитах (ω). При $\omega = 0,5$ образуется гранецентр. решетка, при $\omega \approx 0,7$ — плотная гексагональная, при $\omega \approx 0,9$ — объемноцентрированная. Эти представления находятся в соответствии с закономерным изменением структур элементов по группам таблицы Менделеева. Следствием предложенной схемы является стабилизация β -фазы при сплавлении с элементами, для кото-

уль H_2S , в
онный эф-
 H_2O поли-
дку вели-
Magat M.
с м. Arkiv
иенично

ич. 76423,
460, 77463,
455, 76458,
3786. Маг-
структу-
состояния

инг,

Исаму,
2, 86—88

Э. Г.
ры кри-
ку, Che-
нск.)

Э. Г.
ия. М.
ку, Che-
нск.)

и водо-
я, 1958

кристал-
ри сле-
метал-
В ряде
ости, в
актера
А. С. со-
данные,
автора
зиями и
Ю. м-
ids and
ulson
., 1957,

орби-
ся, что
зонан-
уются
струк-
де чет-
ризму.
приво-
овой.
дан-
струк-
идных
р. ре-
при
ления
нием
еева.
лиза-
кото-

ных доля d -орбит в гибридных орбитах больше. Отме-
чается, что это согласуется с опытом (напр., стаби-
лизующий эффект более заметен для Mo и W , чем для
 Nb и Ta). Однако поведение Cu и Ni нельзя объяснить
с данной точки зрения, предполагается, что в конце
периода d -орбиты становятся чисто атомными. Раз-
личием в кол-ве связывающих d -электронов у Cu и Ag ,
с одной стороны, и у Cg и Mo , с другой, объясняется
отсутствие твердых р-ров в системах $Cu-Cr$ и $Ag-Mo$.

Е. Шугам

76405. Халькогениды переходных элементов. Ха-
ральсен (Die Chalkogenide der Übergangselemente.
Halden Naakon), Experientia, 1957, Suppl.,
№ 7, 165—182 (нем.)

Е. Р.

Обзорная статья.
76406. Симметрия ферромагнетиков и антиферромаг-
нетиков. Тавгер Б. А., Кристаллография, 1958, 3,
№ 3, 339—341

Рассмотрена магнитная симметрия ферромагнети-
ков и антиферромагнетиков. Получены классы маг-
нитной симметрии, допускающие спонтанное макроско-
пич. намагничивание. Обсуждено с точки зрения маг-
нитной симметрии явление слабого ферромагнетизма
антиферромагнетиков. Резюме автора

76407. Электронные конфигурации катионов в не-
которых деформированных шпинелях. Синха
(Electronic configuration of cations in some distorted
spinel. Sinha K. P.), Nature, 1958, 181, № 4612,
835—836 (англ.)

Тетрагональное искажение координационных много-
гранников в шпинелях рассматривается с точки
зрения электронных конфигураций и с точки зрения
теории кристаллич. поля. В первом случае искажение
шпинели объясняется использованием в связях с
атомом O d^{sp} -орбит для катионов в октаэдрич. окру-
жении и d^{sp} -орбит — в тетраэдрич. окружении. Кон-
фигурация d^{sp^2} дает квадрат, что приводит к иска-
жению элементарного октаэдра ($c/a > 1$). Конфигу-
рация d^{sp} дает неправильный тетраэдр с углами
 $\alpha_1 = \alpha_2 = 102^\circ 30'$ и $\beta = 113^\circ 34'$. Распределение электро-
нов по орбиталям катиона с точки зрения теории кри-
сталлич. поля будет $(e)^4 t_2$ для d^5 и $(e)^3 t_2$ для d^4 . Та-
кое распределение приводит к $c/a > 1$ и согласуется
с данными по значениям магнитных моментов.

Е. Шугам

76408. Кристаллическая структура бензола. Коке
(Crystal structure of benzene. Cox E. G.), Revs Mod.
Phys., 1958, 30, № 1, 159—162 (англ.)

Обобщение полученных ранее данных по структуре
молекулы и кристалла бензола. Библ. 17 назв.

В. Пахомов

76409. Структура нафталина и антрацена. Роберт-
сон (Structure of naphthalene and anthracene. Ro-
bertson J. Monteath), Revs Mod. Phys., 1958,
30, № 1, 155—158 (англ.)

Обобщение полученных ранее рентгеноструктурных
данных по структуре молекул и кристаллов нафтали-
на и антрацена.

В. Пахомов

76410. Влияние температуры на интенсивность
рентгеновских рефлексов от кристаллов со структу-
рой типа цинковой обманки и вюрцита. Миякэ,
Хосино (Temperature characteristic of X-ray inten-
sity reflection from crystals having zincblende- and
wurtzite type structures. Miyake Shizuo, Hoshi-
no Sadao), Revs Mod. Phys., 1958, 30, № 1, 172—174
(англ.)

Установлено необычное изменение интенсивности
некоторых рефлексов ряда кристаллов со структурой
типа цинковой обманки или вюрцита при изменении
температуры. Приведены возможные причины этого явления:
1) очень сильные колебания катиона, 2) занятие ато-
мами промежуточных положений в решетке, 3) резкая

анизотропия колебаний атомов. Обсуждается достовер-
ность каждого из предположений.

А. Кацнельсон

76411. Сравнение двух методик определения не-
центросимметричных кристаллических структур с
использованием аномального рассеяния. Перпин-
ский, Окая (Comparison of two procedures for
solution of noncentric crystal structures utilizing ano-
malous dispersion. Perpinsky R., Oka Y.), Phys.
Rev., 1957, 108, № 5, 1231—1232 (англ.)

Сравниваются 2 предложенных авторами ранее
(РЖХим, 1957, 50504, 59969), метода расшифровки
структур нецентросимметричных кристаллов с исполь-
зованием эффекта аномального рассеяния рентгенов-
ских лучей: метод, основанный на применении функ-
ции $P_s(u)$, и метод, в котором для определения на-
чальных фаз используются 2 или большее кол-во сов-
местных квадратных ур-ний. Полемизуя с недавно
высказанной точкой зрения (РЖХим, 1958, 23921), ав-
торы утверждают, что первый из этих методов в общем
случае легче осуществим и более результативен.

П. Зоркий

76412. О произвольно задаваемых знаках при пря-
мых способах расшифровки кристаллических струк-
тур. Борисов С. В., Головачев В. П., Белов
Н. В., Кристаллография, 1958, 3, № 3, 269—276

Разобраны и табулированы те ограничения произ-
вольного задания трех структурных амплитуд, кото-
рые связаны с использованием в прямых методах ана-
лиза иной симметрии, помимо инверсии.

Резюме авторов

76413. Об измерении параметров решетки неотож-
женных порошков или металлических опилок.
Бойд, Спрэдборо (A note on the measurement
of lattice spacings from unannealed powders or filings.
Boyd I. H., Spreadborough J.), Acta crystal-
logr., 1958, 11, № 2, 97—99 (англ.)

Описана методика измерения параметров решетки
холоднообработанных образцов, структура которых
может иметь или не иметь деформационные дефек-
ты наложения. Методика основана на графич. разло-
жении линейного профиля диффузной K_α -линии на
составляющие линейные профили линий K_α и K_α .
Линейные профили измерялись на дифрактометре с
применением Г.—М.-счетчика, при этом использо-
вались плоские порошковые образцы. Показано, что при-
меняя описанную методику даже в неблагоприятном
случае дефектных гранецентр. куб. структур, можно
получить параметры решетки с точностью $\pm 0,001$ кХ.
Для величины, которая характеризует деформацион-
ный дефект наложения, точность может быть получе-
на $\sim 0,02$. Для объемноцентр. куб. структур точность
значительно выше указанной, так как в этом случае
все линии расширяются симметрично и положение пик-
ов не изменяется.

П. Павлов

76414. Безэталонный метод определения периодов
решетки кубических кристаллов по рентгенограм-
мам крупнозернистых образцов. Багаряцкий
Ю. А., Тяпки Ю. Д., Заводск. лаборатория, 1958,
24, № 5, 554—561

Предложен метод точного определения периодов
решетки куб. кристаллов по рентгенограммам колеба-
ний, снятым с одного зерна крупнокристаллич. образ-
ца. Описан метод ориентировки кристалла по эниграм-
мам относительно первичного пучка рентгеновских
лучей. Приведены оценка точности метода и сравни-
тельные результаты определения периодов решетки
различными методами.

Г. Гольдер

76415. Рентгенографическое определение границ
растворимости на крупнозернистых образцах мето-
дом колебаний. Багаряцкий Ю. А., Тяпки Ю. Д., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 4, 934—935

Дано краткое изложение метода определения границ растворимости твердых р-ров по рентгенограммам колебаний, снятым с выбранных и соответственно ориентированных крупных зерен (см. пред. реф.). Размер зерна должен быть сравним с сечением первичного пучка рентгеновских лучей. С использованием описанного метода определены границы растворимости Ti в Ni при 1100 и 800° и уточнен предел растворимости Al в Ni при 1150°.

Г. Гольдер
76416. Новая кристаллическая модификация бора. Мак-Карти, Каспер, Хорн, Деккер, Ньюкерк (A new crystalline modification of boron. McCarty L. V., Kasper J. S., Horn F. H., Decker B. F., Newkirk A. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 10, 2592 (англ.)

В результате пиролиз. разложения BJ_3 при 800—1000° получена новая модификация (I) В, которая выше 1500° превращается в ранее описанную (РЖХим, 1958, 23929) ромбоэдрич. форму (II). Форма I устойчива при нагревании в течение 24 час. при 1100°, но подобное нагревание при 1200° приводит к частичному превращению ее в II. Были выделены красные монокристаллы длиной ~0,25 мм. Рентгеноспектральным эмиссионным анализом обнаружено присутствие в них ~0,04 вес. % J_2 и отсутствие других примесей с атомным номером ≥ 13 в конц-ии $> 0,001\%$; кол-во С равно 0,003%. Параметры решетки I: a 5,06 Å, α 58,4°, ρ 2,46 (2,33 у обычного В), $Z = 12$, ф. гр. $R\bar{3}m$. Атомы занимают 2 ряда 6(h)-положений с x 0,01, $z = 0,35$ и x' 0,23, $z' = 0,37$. Структура может быть описана как слегка деформированная куб. плотнейшая упаковка почти правильных икосаэдров. Между атомами соседних икосаэдров имеется 2 типа связей: ординарные для одной половины атомов и связи другого типа с образованием равносторонних треугольников из атомов трех икосаэдров. Структура I напоминает структуру B_4C (Clark H. K., Hoard J. L., J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 2115). Обсуждаются различия этих двух структур.

Э. Гилянская
76417. Изменение на лауэграмме от монокристалла алюминия после холодной обработки. Накадзима, Хикаге (Change in Laue diagram of aluminum single crystal by cold-working. Nakajima Koichi, Hikage Takeo), Sci. Repts. Res. Insts. Tohoku Univ., 1957, A9, № 1, 41—47 (англ.)

76418. Аномальные рентгеновские дифракционные рефлексы в структуре алмаза. Катича-Эллис, Кокран (The X-ray diffraction spikes of diamond. Caticha-Ellis S., Cochran W.), Acta crystallogr., 1958, 11, № 4, 245—249 (англ.)

Разработана теория аномальных рентгеновских рефлексов, получаемых от некоторых алмазов. Теория исходит из предположения, что эти рефлексы есть результат статистич. расположения аномальных межатомных расстояний в направлении [100]. Расчет находится в хорошем согласии с наблюдаемым результатом. Сделаны более строгие расчеты и найдено соотношение между интенсивностью аномального рефлекса и вероятностью расположения дефекта. Полученные результаты сравнены с эксперим. данными. Показано, что указанные дефекты не связаны с выделением атомов Si (как примеси в алмазе) на плоскости (100), а также не могут быть объяснены различными правдоподобными предположениями, связанными с расположением атомов ^{13}C . Утверждается, что пока нет удовлетворительного физ. объяснения указанного явления.

П. Павлов
76419. Кинетика и механизм гомогенной графитации углерода. Касаточкин В. И., Каверов А. Т., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 5, 837—840

Приведены результаты рентгенографич. исследования кинетики и механизма графитации крекингового

и пиролизного нефтяных коксов в изотермич. условиях при 2000—2800°. Графитация проводилась в печи с графитовым нагревателем в атмосфере инертного газа. Процесс азимутальной ориентации в пакетах параллельных базисных сеток из атомов С с возникновением и совершенствованием трехмерной упорядоченности атомов С отражается на рентгенограммах возрастанием интенсивности и резкости полос (hkl), уменьшением полуширины полос (hkl) и закономерным уменьшением межплоскостного расстояния $d(002)$. Для характеристики степени трехмерной упорядоченности вводится $\gamma = \Delta d/\Delta_0$, где Δd — наблюдаемое уменьшение межплоскостного расстояния, Δ_0 — полный интервал изменений $d(002)$ при переходе от неграфитированного к предельно графитированному С. Рассматривается зависимость рентгенографич. плотности и отношения интегральной интенсивности $J_{112}:J_{110}$ от γ . Зависимость γ от времени изотермич. выдержки описывается ур-нием $\gamma = 1 - \exp(-kt)$. Энергия активации для обоих коксов равняется 92 ± 5 ккал/г-атом. Кинетика графитации, по мнению авторов, определяется хим. процессом. Л. Березкина

76420. Слоистое соединение натрия с графитом. Ашер, Вильсон (Lamellar compound of sodium with graphite. Asher R. C., Wilson S. A.), Nature, 1958, 181, № 4606, 409—410 (англ.)

Получено слоистое соединение Na с графитом в результате нагревания в атмосфере Ne порошка графита (I) с 3% Na при 400° в течение 1 часа. Рентгенографически установлено: 1) продукт, полученный из кристаллич. I, дает хорошо разрешенную дифракционную картину, для менее кристаллич. I дифракционная картина улучшается после продолжительного нагревания при 400°; 2) линии I отсутствуют на рентгенограммах продукта; 3) продукт имеет определенный состав (наиболее вероятный $C_{24}Na$). Структура состоит из слоев Na, разделенных 8 слоями С (расстояние между слоями С 3,35 Å). Расстояние между 8-м и 9-м слоем С увеличено от 3,35 до 4,6 Å, что согласуется с атомными радиусами С и Na. Длина оси с 28 Å. Соединение с предполагаемой ф-лой $C_{24}Na$ является единственным обнаруженным соединением Na и С в отличие от других щел. металлов, которые образуют с С ряд соединений (напр., К от C_8K до $C_{36}K$).

Л. Воронцова
76421. Кристаллическая структура негидратной фазы сплава Fe-Mn-C и «X»-фазы Ганке — Генкель. Машин (Kristallstruktur der nichtnadeligen Struktur der Fe-Mn-C-Legierung und Hanke-Henkelsche «X»-Phasen. Mašin A.), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 8, 182—183 (нем.)

Микроскопическое и рентгеноструктурное исследование негидратной фазы в сплаве железа с 5% Mn и 1% С, а также «X»-фазы, открытой Ганке и Генкелем в сплаве железа с 1,4% С, 1,75% Cr, 0,45% Mn, 0,25% Si и 0,20% V, показывает, что эти фазы представляют собой мартенсит. Мартенситная фаза существует только на поверхности образцов; она образуется при изготовлении шлифов для микроскопич. исследования.

П. Крипьякевич
76422. К вопросу о механизме реакции обжига осадочного магнетита до $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Шрадер (Beitrag zum Reaktionsmechanismus des Abbröstens von gefällten Magnetiten zu $\gamma\text{-Eisen(III)-oxyden}$. Schrader Richard), J. prakt. Chem., 1958, 5, № 5-6, 282—287 (нем.)

Проведено измерение размеров частиц и определение деформаций решетки (по расширению линий), уд. веса и параметров решетки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (I), получаемой обжигом магнетита (II), в зависимости от т-ры осаждения II. Показано, что при повышении т-ры осаждения II размеры частиц II увеличиваются, а

нарушения решетки уменьшаются. Вместе с этим увеличиваются размеры частиц I, уменьшаются нарушения решетки, растет уд. вес кристаллов I, а параметр решетки падает, приближаясь к идеальному значению a 8,318 Å (Hägg G., Z. phys. Chem., 1935, B29, 95). Эти данные опровергают предположение, что образование I происходит путем полного разрушения решетки II, возникновения аморфной фазы и образования новой решетки. Симбатность изменения размеров частиц и деформаций решетки I с размерами частиц и деформациями решетки исходного II показывает, что при перестройке решетки II в решетку I в ней остаются когерентно рассеивающие области.

Е. Шугам

76423. Кристаллическая структура безводных сульфатов меди и цинка. Коккорос, Ренцеперис (The crystal structure of the anhydrous sulphates of copper and zinc. Kokkoros P. A., Rentzeperis P. J.), Acta crystallogr., 1958, 11, № 5, 361—364 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование изоморфных CuSO_4 (I) и ZnSO_4 (II) (методы вращения и Вейссенберга, λ Cu). Хорошо образованные монокристаллы I получены в результате медленного испарения при 250° в реторте водн. р-ра смеси ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$). Аналогично получены кристаллы II. Параметры ромбич. решетки: I a 8,39, b 6,69, c 4,83 Å, β 8,58, 6,73, 4,77 Å, $Z = 4$, ф. гр. $Pnma$. Структура определена методом проб. Межатомные расстояния: I Cu—O 1,87—2,36, S—O 1,48—1,53, O—O (тетраэдрич.) 2,48—2,58, O—O (октаэдрич.) 2,64—3,42 Å; II Zn—O 1,95—2,35, S—O 1,45—1,55, O—O (тетраэдрич.) 2,38—2,46, O—O (октаэдрич.) 2,66—3,51 Å. Атомы S лежат в центрах почти правильных тетраэдров из атомов O. Атомы металла окружены атомами O в искаженном октаэдрич. координации.

Л. Школьников

76424. Определение размеров элементарной ячейки пространственной группы $\frac{1}{3}$ гидрата тиосульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. Чордаш Ласло, Менцель Дьёрдь. Кристаллография, 1958, 3, № 3, 372—373

Рентгенографически (методы колебания и Вейссенберга) исследованы кристаллы $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. Параметры монокл. решетки: a 9,389, b 6,00, c 30,98 Å, β 98°22', α 2,262, $Z = 12$, ф. гр. $P2_1/c$. На порошковой картке, снятой в камере диам. 114,7 мм, обнаружены слабые линии, которые не указаны в картотеке ASTM.

Э. Г.

76425. Рентгенографическое исследование $\text{BaS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кеглевич (Röntgendiffrakciós vizsgálataok báriumtioszulfát monohidrát kristályokon. Keglevich László, Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1958, 10, № 1, 79—81 (венг.))

Для кристаллов $\text{BaS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ рентгенографически найдено: a 20,1, b 7,18, c 7,37 Å, $Z = 8$, ф. гр. $Pbcn$.

Э. Г.

76426. Получение соединения $(\text{NH}_4)_2\text{SrCl}_4$ в результате взаимодействия порошков и его кристаллическое строение. Стеглик, Вейденталер (Vznik amoniumstronciumtetrachloridu práškovou reakci a jeho krystalová struktura. Stehlik B., Weidenthaler P.), Chem. zvesti, 1958, 12, № 4, 197—200 (чешск.; рез. русск., нем.)

В смесях NH_4Cl и SrCl_2 при нагревании до 200° рентгенографически обнаружена соль $(\text{NH}_4)_2\text{SrCl}_4$. Параметр. куб. решетки a 7,15 Å, ф. гр. $I43$. Положение атомов найдено с помощью геометрич. анализа: Sr в 2 (a), Cl в 8 (c), NH_4^+ статистически в 6 (b). Э. Г.

76427. Структурное исследование уранилацетатов щелочноземельных металлов. Феррари, Кавалька, Бильярди (Ricerche strutturali sugli uranilacetati alcalino-terrosi. Ferrari Adolfo, Caval-

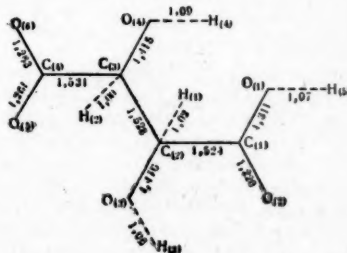
ca Luigi, Bigliardi Gino), Gazz. chim. ital., 1958, 88, № 3, 255—260 (итал.)

Рентгенографически исследованы $\text{M}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где M = Ca (I), Sr (II) и Ba (III). Параметры решетки: I ромбич. (псевдотетрагон.), $a = b$ 17,02, c 28,45 Å, α 2,46, $Z = 12$; II тетрагон., 17,26, 28,62, 2,49, 12, ф. гр. C_{4v}^{11} или D_{2d}^{12} ; III ромбич., a 13,89, b 13,96, c 29,98 Å, α 2,60, $Z = 8$, ф. гр. D_{2h}^{16} или C_{2v}^{9} . Э. Г.

76428. Структура кристаллов кислого D-тарtrate аммония. Боммел, Бейвут (The crystal structure of ammonium hydrogen D-tartrate. Bommel A. J. van, Bijvoet J. M.), Acta crystallogr., 1958, 11, № 2, 61—70 (англ.)

Продолжая изучение абс. конфигурации тартратов одновалентных металлов (Peerdeman A. F., Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1951, B54, 16), авторы рентгенографически (метод Вейссенберга, λ Cu-K α)

изучили изоморфные кристаллы кислых D-тартратов Rb (I), K (II) и NH_4 (III). Параметры ромбич. решетки: I a 7,665, b 10,980, c 7,917 Å, α (эксп.) 2,29, α (рент.) 2,33; II 7,64, 10,62, 7,75, 1,96, 1,99; III 7,648, 11,066, 7,843, 1,68, 1,69; для I, II и III $Z = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$. Использовались кристаллы цилиндрич. формы. В случае I и II вводилась поправка на поглощение. Построены проекции (для I $P(0vw)$, $P(uv0)$, $q(0yz)$, $q(xy0)$, для II и III $q(0yz)$ и $q(xy0)$), из которых найдены координаты всех атомов, кроме H. Для III координаты атомов уточнены методом наименьших квадратов. С использованием эффекта аномального рассеяния на λ Zr-K α определена абс. конфигурация I; полученный результат подтверждает абс. конфигурацию, найденную ранее для кристаллов Rb-Na-тартата. Для III с целью детального уточнения найденной структуры и определения положения атомов H построен трехмерный синтез Фурье, причем использовались интегральные интенсивности рефлексов $I(hkl)$, определенные с помощью Г.—М. счетчика. Описаны аппаратура и методика, применявшиеся для измерения $I(hkl)$ и для монохроматизации излучения. Выведено соотношение между числом отсчетов счетчика и $I(hkl)$. Ошибка в измерении $I(hkl)$, по мнению авторов, не превышает 3%. Сравнение абс. величин структурных факторов, полученных из оценки $I(hkl)$ на рентгенограммах и по данным счетчика, дало коэф. расхождения $R = \sum |E(\text{фотогр.}) - F(\text{счетч.})| = 0,1$; сравнение фотографий данных для разных кристаллов и различных слоевых линий дало $R = 0,08$. После введения анизотропного температурного фактора и проведения цикла последовательных уточнений получен фактор достоверности $R = 0,05$. Стандартное отклонение координат атомов (по Крукшенку) 0,002—0,003 Å. В структуре III атомы C и O каждой половины остатка винной к-ты лежат в одной плоскости. Две карбоксильные группы в молекуле различны; неионизированной



части молекулы соответствуют валентные углы $\text{O}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 112°18' и $\text{O}(2)-\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 123°3', ионизированной — $\text{O}(5)-\text{C}(4)-\text{C}(3)$ 116°58' и $\text{O}(6)-\text{C}(4)-\text{C}(3)$ 118°12'. Расстояния C—H короче, чем найденные из

спектров комб. расс. (1,08 Å); это свидетельствует о том, что центр электронного облака не совпадает с протоном. Структура III состоит из слоев, перпендикулярных [010]. Слои таратрат-ионов, связанных между собой водородными связями, чередуются со слоями катионов. Каждый ион NH_4^+ окружен 8 атомами O, располагающимися по вершинам искаженного куба. Величины расстояний N—O колеблются от 2,85 до 3,15 Å. Величины водородных связей: $\text{O}'_{(1)}-\text{O}''_{(6)}$ 2,55, $\text{O}'_{(3)}-\text{O}''_{(6)}$ 2,74, $\text{O}'_{(4)}-\text{O}''_{(5)}$ 2,80 Å; во всех трех случаях атом H лежит рядом с линией, соединяющей центры атомов O. Структура близка к структуре рацемич. соединения, где слои D-молекул чередуются со слоями L-молекул, причем первые идентичны слоям в структуре III.

76429. Порошковые диаграммы динатриевой соли аденозинтрифосфата и ее гидратов. Ломер (X-ray powder diffraction by the di-sodium salt of adenosine triphosphate and its hydrates. Lomer T. R., Acta crystallogr., 1958, 11, № 2, 108—110 (англ.))

Исследовано 3 типа образцов динатриевой соли аденозинтрифосфата: 1) состава $\text{Na}_2\text{H}_4\text{C}_{10}\text{N}_5\text{P}_3\text{O}_{13} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2) обезвоженной над P_2O_5 и 3) увлажненной до постоянного веса. Найдено, что эти образцы дают 3 типа рентгенограмм: для наименее гидратированных образцов (группа А) наибольшее межплоскостное расстояние 14,5 Å, для наиболее увлажненных (группа С) 15,8 Å, для средних (группа В) 15,2 Å. Тип рентгенограммы зависит не только от содержания воды, но и от способа получения образцов. Напр., безводн. образец, увлажненный до 1,5 H_2O на моль $\text{Na}_2\text{H}_4\text{C}_{10}\text{N}_5\text{P}_3\text{O}_{13}$, может по дифракционной картине относиться к группе А; образец, полученный обезвоживанием до 1 H_2O , — к группе В. Порошковые диаграммы всех типов образцов проиндентифицированы в трикл. ячейках с параметрами: a 12,77, b 10,55, c 14,85 Å, α 91,7°, β 93,4°, γ 80,1°; V 12,55, 10,58, 15,27 Å³, 91,8°, 93,4°, 80,1°; d 12,55, 10,58, 15,66 Å, 91,8°, 93,4°, 80,1°.

76430. Рентгенографическое изучение синтетических коффинита, торита и ураноторитов. Фукс, Геберт (X-ray studies of synthetic coffinite, thorite and uranotorites. Fuchs L. H., Gebert Elizabeth, Amer. Mineralogist, 1958, 43, № 3-4, 243—248 (англ.))

Проведено рентгенографич. изучение коффинита (I), торита (II) и ураноторитов (III), синтезированных гидротермальным путем. Безводн. II получен также из расплава. Установлено, что параметры решетки и интенсивность линий дебаграмм не изменяются с удалением воды из структуры. Параметры решетки: I a 6,981, c 6,250, II 7,128, 6,314 kX, III имеет промежуточные значения a и c , зависящие от соотношения U:Th, что указывает на существование непрерывного изоморфного ряда от I до II. На основе изоструктурности I с цирконом по дебаграммам I установлены координаты атомов O (u 0,180 \pm 0,010, v 0,347 \pm 0,010) и значения межкатомных расстояний: U—4 O 2,32 \pm 0,08, U—4 O 2,52 \pm 0,09, Si—4 O 1,58 \pm 0,09 Å. Приведены данные дебаграмм I и II. Г. Сидоренко

76431. Интерпретация порошковых диаграмм ряда ссайбелита — суссексита. Такэути (The interpretation of X-ray powder diffraction patterns of the saibelyite — sussexite series. Takéuchi Yoshio, Mineral. J., 1957, 2, № 2, 78—89 (англ.))

Кристаллы соединений ряда ссайбелита (Mg, Mn) HBO_3 (I) — суссексита (Mn, Mg) HBO_3 (II) спутанно-волокнистые с неупорядоченным распределением осей a и b (с — вдоль волокна). По вейсбергограмме II определена ромбич. сингония; проиндентифицированы порошковые диаграммы для I и II. Параметры решетки: I ($\text{Mg}_{0,88}\text{Mn}_{0,12}$) HBO_3 a 10,34, b 12,45, c 3,21, ρ (выч.) 2,75, $Z=8$; II ($\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}$) HBO_3 10,61, 12,65, 3,30, 3,22, 8; вероятная ф. гр. P_6/m ,

где $x, y — b(a)$ или h . Рассмотрено изменение параметров решетки с изменением состава в изоморфном ряду $\text{MgHBO}_3 — \text{MnHBO}_3$.

76432. Новое определение кристаллической структуры азурита $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$. Гаттов, Цеман (Neubestimmung der Kristallstruktur von Azurit, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$. Gattow G., Zemann J., Naturwissenschaften, 1958, 45, № 9, 208 (нем.))

Проведено повторное структурное исследование азурита, установившее ошибки в определенных ранее параметрах атомов C и O (Brasseur H., Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., 1932, A82, 195). Параметры решетки: a 5,00, b 5,85, c 10,35 Å, β 92°, 20', $Z=2$, ф. гр. $P2_1/c$. Координаты атомов получены по проекциям Паттерсона и Фурье вдоль [010] и [100], факторы R равны соответственно 0,08 и 0,13. Межатомные расстояния: Cu—4 O (квадрат) 1,88—2,05 Å, C—3 O 1,23—1,31 Å. Каждый атом Cu окружен 2 группами OH и 2 атомами O от разных групп CO_3 . Каждый атом O группы CO_3 связан с различными атомами Cu, каждая группа OH соединена с 3 атомами Cu.

76433. Сравнительные кристаллографические исследования ромбических фосфатов и арсенатов типа $\text{Y}[\text{ZO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Клебер, Вейнер (Vergleichende kristallographische Untersuchungen an den rhombischen Phosphaten und Arsenaten vom Typus $\text{Y}[\text{ZO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kleber W., Weiner K.-L., Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1958, 90, № 3, 253—284 (нем.))

Проведены кристаллографич. исследование, хим. анализ, изучение оптич. и некоторых других физ. свойств минералов общей ф-лы $\text{Y}[\text{ZO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где Y — Fe, Al, Z — P, As, на образцах из различных месторождений. Проводилось также изучение диаграмм состояния смесей этих минералов. Иммерсионным методом для Fe-членов ряда получены следующие средние значения коэф. преломления: $n_g = 1,740$, $n_m = 1,720$, $n_p = 1,705$. Дано морфологич. описание минералов. Методом рентгеновского фазового анализа изучался процесс обезвоживания фосфатов. Показано, что их полное обезвоживание происходит в интервале t 500—800°. По дебаграммам, а также с помощью рентгенограмм вращения получены следующие значения параметров решетки (в Å): $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 8,50, b 9,85, c 9,55; $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8,65, 10,05, 9,80; $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8,72, 10,10, 9,66; $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8,90, ~10,30, ~10,00. Все минералы являются изоморфными; ф. гр. $Pcab$, $Z=8$. Структура AlPO_4 рассчитана на основе параметров, данных для FeAsO_4 (Hiriyana R., Sakurai K., X-rays, 1949, 5, 85). Структура состоит из тетраэдров $[\text{ZO}_4]$ и изолированных ионов Y^{3+} , находящихся в октаэдрич. окружении 4 атомов O из тетраэдров и 2 молекул H_2O .

76434. Новые данные о кристаллической структуре оливина. Елисеев Э. Н., Кристаллография, 1958, 3, № 2, 167—174

Проведено рентгенографич. изучение параметров решетки (ПР) оливинов в зависимости от замещения в них Mg на Fe и от t -ры. Первая зависимость устанавливалась по порошковым диаграммам природных оливинов с содержанием Fe_2SiO_4 0,4—10, 13—14, 17—18, 23, 33, 40, 46, 52 и 75% и фаялитов с 90 и 96—100% Fe_2SiO_4 из металлургич. шлаков при диаметре камер 66 мм на нефилтрованном Fe-излучении. Установлено возрастание объема элементарной ячейки по мере увеличения содержания Fe. Между крайними членами изоморфного ряда $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 — \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ наблюдаются различия в значениях a на 1,5%, b на 3,6% и c на 1,9%. Зависимость ПР от состава отклоняется от закона Вегарда. С увеличением содержания Fe симметрия минерала повышается и приближается к тригональной. Зависимость симметрии оливинов от t -ры изучалась

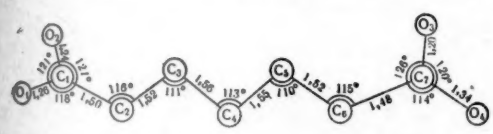
и печи, приспособленной к саморегистрирующему фотоэлектрическому спектрометру на Си-излучении. Получены рентгенограммы с одного образца при t -рах 20, 200, 400, 600, 1000, 1200° и при его охлаждении до 1000, 800, 500, 150, 20°. Значения d корректировались по дополнительному снимку со стандартом (NaCl). Вычислены ПР нагретых образцов. Изменения ПР a , b и c на различную величину приводят к искажениям структуры, аналогичным тем, которые происходят при замещении Mg на Fe: симметрия становится близкой к тригональной, что объяснено образованием твердых r -ров замещения $(Mg, Fe)_2SiO_4$ с любым соотношением Mg:Fe при высоких t -рах. На дебаеграммах исследованных оливинов обнаружены «замещенные» в федоровской группе, известной для минерала, отражения, обусловленные вторичным расщеплением. Даны значения d , их символы и ПР ряда членов серии форстерит — фаялит. Г. Сидоренко

76435. Исследование твердых растворов некоторых n -парафинов. Китайгородский А. И., Мнюх Ю. В., Нечитайло Н. А., Кристаллография, 1958, 3, № 3, 298—303

Проведено рентгеноструктурное и термографическое исследование бинарных систем, образованных n -парафинами C_{18} , C_{19} и C_{20} . Установлены закономерности, следующие из теории плотной упаковки молекул. Обнаружена ромбическая фаза у C_{18} и C_{20} . При одинаковых условиях растворимость молекул с более длинной цепью меньше, чем молекул с более короткой цепью. Подтвержден вывод теории о невозможности непрерывного ряда твердых r -ров при смешивании четных и нечетных парафинов. Резюме авторов

76436. Кристаллическая структура α -пимелиновой кислоты. Кёй, Кац (The crystal structure of α -pimelic acid. Kay Mortimer I., Katz Lewis), Acta crystallogr., 1958, 11, № 4, 289—294 (англ.)

Проведено полное рентгеноструктурное исследование высокотемпературной α -формы пимелиновой к-ты $(CH_2)_5(COOH)_2$. Параметры решетки: a 5,68, b 9,71, c 22,45 Å, β 136,8°, Z = 4, ф. гр. $P2_1/c$. Для определения структуры применялся метод взвешенных проекций с вычислением знаков по Захариазену. Для уточнения структуры использован трехмерный метод наименьших квадратов с последующим вычислением проекций Фурье. Вводился температурный фактор в форме $\exp(-0,007h^2 - 0,005kl)$. Молекулы связаны друг с другом водородными связями $OH...O$ (2,68 Å) в беско-

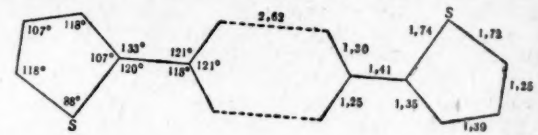


нечные цепи. α -Форма образуется из β -формы (MacGillavry C. H. и др., Recueil trav. chim., 1948, 67, 869) с увеличением объема, хотя межмолекулярные расстояния $O...O$ и $CH_2...O$ в обеих структурах имеют близкие значения. Образование высокотемпературной формы связано также с потерей молекулярной симметрии, так как в этом случае молекула не имеет оси вращения и оба ее конца не связаны симметрично преобразованием. Е. Шугам

76437. О структуре α -тиофенкарбоновой кислоты. Нарделли, Фава, Армеллини (Sulla struttura dell'acido α -tiofencarbossilico. Nardelli Mario, Fava Giovanna, Armellini Luciano), Ricerche scient., 1958, 28, № 2, 383—384 (итал.)

Параметры решетки изоструктурных α -селено-тиофенкарбоновой и α -тиофенкарбоновой (I) к-т: a 5,67, b 5,03, c 19,57 Å, β 98,2°, Z = 4, ф. гр. $P2_1/c$. По проек-

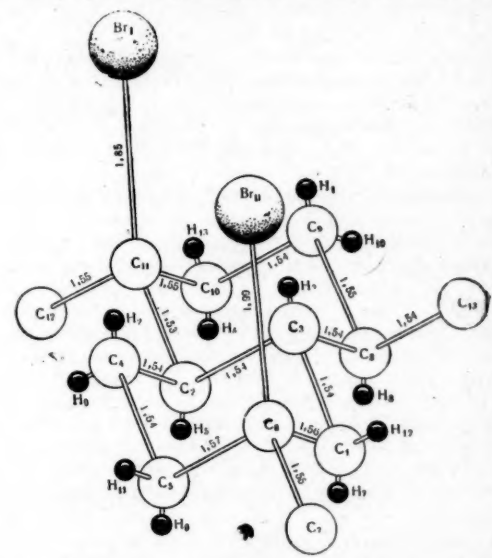
циям электронной плотности установлено, что димеризованные молекулы I (см. рис.) располагаются в



одной плоскости. Б. Каплан

76438. Кристаллическая структура дигидробромида кадинена $C_{15}H_{26}Br_2$. Ганиц (Kryštalová štruktúra kadinéndihydrobromidu $C_{15}H_{26}Br_2$. Hanič František), Chem. listy, 1958, 52, № 2, 165—178 (словацк.); Кристаллография, 1958, 3, № 3, 277—280

Произведен рентгеноструктурный анализ дигидробромида кадинена. Параметры решетки: a 15,41, b 16,59, c 6,29 Å, Z = 4, ф. гр. $P2_12_12_1$. Положение атомов Br определено из проекций Паттерсона $P(u, v)$, $P(u, w)$ и $P(v, w)$. Координаты других атомов получены из трех центросимметричных проекций элек-



тронной плотности. Рентгенографически доказана транс-форма основного скелета молекулы, причем найдено полное совпадение расположения радикалов с полученными хим. методами. Атомы Br расположены по одну сторону основного скелета и ориентированы перпендикулярно к его плоскости; координация атомов Br приблизительно тетраэдрическая, с расстояниями Br—Br 4,9—5,6 Å. Пики от атомов C изопропиловой группы ни на одной проекции не обнаружены, что свидетельствует о свободном вращении или колебаниях этой группы в широком угловом интервале. Положение атомов H определено с помощью геометрич. анализа. Игольчатая форма кристаллов обусловлена большой прочностью межмолекулярных связей в этом направлении, возникающих за счет существования в молекуле полярных групп. L. Matoušek

76439. Рентгенографическое изучение *цис-транс*-изомерии некоторых производных пиридила с антигистаминным действием. Пепинский, Ратлев, Терли (X-ray study of cis-trans isomerism in some pyridyl antihistamines. Pepinsky R., Rathlev J., Turley J. W.), Acta crystallogr., 1958, 11, № 4, 295—299 (англ.)

Проведено рентгенографическое исследование β -изомера 1-(4-галогенфенил)-4-(2-пиридин)-3-пирролидинопро-

пена-1. Показано, что β -изомер, обладающий меньшей антигистаминовой активностью по сравнению с α -формой, является *цис*-изомером. Исследовались изомерные бромиды $C_{18}H_{19}N_2Cl \cdot HBr$ (I) и $C_{18}H_{19}N_2Br \cdot HBr$ (II). Параметры решетки: I a 6,01, b 11,2, c 25,9A, β 97,4°, II 6,05, 11,2, 26,3A, 97,0°, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/n$. Для определения структуры применен метод проекций Паттерсона и Фурье на плоскость (100). Проекция Фурье уточнялась методами последовательных приближений и наименьших квадратов. Молекула имеет *цис*-форму, т. е. оба N-содержащих кольца находятся по одну сторону от двойной связи. Приведены координаты u и z всех атомов (кроме H). Е. Шугам

76440. Пространственная группа α -нохимбина $C_{21}H_{26}O_3N_2$. Митра, Басак (The space group of α -yohimbine, $C_{21}H_{26}O_3N_2$. Mitra G. B., Basak M. G.), Z. Kristallogr., 1958, 110, № 2, 165—166 (англ.; реф. нем.)

В отличие от ранее определенной элементарной ячейки α -нохимбина (РЖХим, 1958, 220) установлены после уточнения на тщательно очищ. образцах следующие параметры решетки: a 8,652, b 13,506, c 17,662 A, ρ (эксп.) 1,11, ρ (выч.) 1,14, $Z = 4$, ф. гр. $P_{21}2_12_1$. Э. Г.

76441. Кристаллическая структура 2,4-диокси-2,4-диметил-2,4-дисилапентана $OH(CH_3)_2SiCH_2Si(CH_3)_2OH$. Какудо (The crystal structure of 2,4-dihydroxy-2,4-dimethyl-2,4-disilapentane $(OH(CH_3)_2SiCH_2Si(CH_3)_2OH)$. Kaku do M a s a o), Technol. Repts Osaka Univ., 1955, 5, March, 211—217 (англ.)

Кристаллы $OH(CH_3)_2SiCH_2Si(CH_3)_2OH$ получены из *p*-ра в этиловом эфире. Параметры решетки: a 14,50, b 11,31, c 6,14A, $Z = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$. Для определения структуры применены проекции Паттерсона и Фурье $P(xz)$, $P(yz)$, $\rho(ky)$, $\rho(yz)$ и сечения Харкера $H(x, y, \frac{1}{2})$ и $H(0^+ \frac{1}{2} z)$. Получены следующие межатомные расстояния: Si—O 1,64A, Si—C 1,88—1,90A. Углы между связями при атомах Si и C близки к тетраэдрическим. Молекулы $OH(CH_3)_2SiCH_2Si(CH_3)_2OH$ связаны водородными связями $OH...O$ (264A) и образуют бесконечные цепи вдоль оси c . Гидроксильные группы расположены в молекуле по типу левой конфигурации на расстоянии 3,50A друг от друга, на котором их отталкивание компенсируется действием межмолекулярных водородных связей. Е. Шугам

76442. Электронографическое определение структуры InSe. Семилетов С. А., Кристаллография, 1958, 3, № 3, 288—292

Проведено полное определение кристаллич. структуры InSe. Решетка слоистая, гексагональная с периодами: a 4,04, c 16,90 кX, $Z = 4$, ф. гр. $C6/mmc$. Атомы In и Se занимают положение $4(f)$ с параметрами z_{In} 0,157, z_{Se} 0,102. Структура InSe построена из четырехслойных пакетов с последовательностью слоев SeInInSe. Эти пакеты образуют гексагон. упаковку BCBC... (тип GaS). Диффузность некоторых рефлексов на электронограммах свидетельствует о наличии в этой структуре ошибок в расположении пакетов: вместо идеальной упаковки BCBC... часть пакетов оказывается в «ошибочном» положении, образуя участки с упаковкой типа ABC. Резюме автора

76443. Электронографическое исследование кубического нитрида хрома CrN. Пинскер З. Г., Аброшмова Л. Н., Кристаллография, 1958, 3, № 3, 281—287

Исследованы поликристаллич. пленки CrN, полученные азотированием конденсированных слоев Cr в токе NH_3 . Для двух образцов с размером кристалликов 100—200 A с большой точностью установлено наличие кинематич. рассеяния электронов ($\lambda \sim 0,05$ A). Весьма вероятно, что данные образцы при нормальном значении периода a 4,14 A характеризуются зна-

чительным дефектом азота. Анализ и применение различных методов определения природы связей по эксперим. интенсивностям электронограмм, по-видимому, указывают на наличие в CrN частичной ионной связи.

76444. К вопросу о расположении атомов углерода в решетке аустенита. Быков В. Н., Виноградов С. И., Кристаллография, 1958, 3, № 3, 304—307. Методом нейтронной дифракции проведено определение расположения атомов C в решетке аустенита, легированного Mn. Показано, что C располагается в октаэдрич. пустотах решетки аустенита.

76445. 13-я научно-техническая конференция Общества электронной микроскопии (14—16 мая 1957 г.). —, Дэнси кэмбидж, Electron-Microscopy, 1957, 6, № 1-2, 1—128 (японск.)

Сделаны доклады: Непрерывное наблюдение роста кристаллов окислов при высокой t -ре с помощью электронного микроскопа. Хасимото, Танака, Йорита (Hashimoto H., Tanaka K., Yorita E.); Электронно-микроскопическое исследование фталоцианинов различных металлов, используемых для изучения периодической структуры плоскостей кристаллической решетки. Уэда, Суйто (Ueda N., Suito Y.); Изучение волокон целлюлозы при низких t -рах с помощью дифракции электронов и электронной микроскопии. Хондзэ, Ватанабэ (Honjo G., Watanabe M.); Изучение восстановления водородом монокристалла WO_3 электронно-микроскопическим методом и методом локальной электрографии. Уэда (Ueda R.); Изучение тонких пленок на металлических сплавах, нанесенных электролитическим методом. Такахаси, Асинума (Takahashi N., Ashinuma K.); Внутренняя структура боросиликатного стекла. Ноака, Ватанабэ, Аиба, Хирота (Noake H., Watanabe M., Aiba T., Hirota S.); Электронно-микроскопическое изучение графитизации. Курода (Kuroda H.); Изучение угольной пленки. Сугата, Йокоя, Китакадзэ (Sugata E., Yokoya H., Kitakaze K.); Изучение коллоидных пленок. Метод приготовления микросток и их применение для градуировки больших увеличений. Саката (Sakata S.). В. Штегрн

76446. Электронооптические исследования структуры тонких напыленных слоев InSb. Реймер (Elektronenoptische Untersuchungen zur Struktur von InSb-Aufdampfschichten. Reimer Ludwig), Z. Naturforsch., 1958, 13a, № 2, 148—152 (нем.)

76447. Электронооптическое наблюдение роста дислокаций в тонких слоях нитрида железа. Пич (Elektronenoptische Beobachtung von Wachstums-Stapelfehlern in dünnen Eisennitrid-Schichten. Pitsch Wolfgang), Arch. Eisenhüttenwesen, 1958, 29, № 2, 125—128 (нем.)

При помощи теневого электронного микроскопа непосредственно наблюдался рост дислокаций в тонких (100 A) слоях нитридов Fe, полученных нанесением Fe на коллоид при комнатной t -ре и последующим нагревом отделенного от коллоидия слоя в смеси NH_3 и H_2 при 575°. Обнаружены нитрид с гранецентрич. куб. решеткой γ' и гексагон. нитрид ϵ . При этом в γ' -нитриде по интерференционной картине наблюдался рост дислокаций, располагавшихся в плоскости (111). В слоях ϵ -нитрида дислокации не наблюдались. В. Р.

76448. Изучение поверхности монокристалла германия. Эллис (Surface studies on single-crystal germanium. Ellis S. G.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 11, 1282—1269 (англ.)

Поверхность Ge изучена хим., электронно-микроскопич., электронографич. и оптич. методами. При травлении образца Ge в смеси конц. HNO_3 и HF k -т, взятых в соотношении 1:1, на поверхности образуется

вление раз-
ей по экс-
в-виду, по-
ной связи.
е авторов
углерода
ногра-
3, 304—307
о опреде-
аустенита,
полагается
е авторов
Обще-
16 мая
icroscopу,
не роста
помощью
Иорита
нно мик-
различ-
первой
решет-
волокон
фракции
ё, Бата-
тановле-
омикро-
электро-
ленок
ролити-
ashi N.,
икатро-
ake H.,
омикро-
Kuroda
Кита-
учение
икросе-
х уве-
Штерн
струк-
й мер
struktur
wig),
роста
Пич
stums-
chten,
vesen,
своих
гон-
нессе-
дую-
омеси
ентр.
ом в
бло-
ности
ода-
В. Р.
рма-
ger-
11,
ско-
рав-
зя-
ется

иеленка монокислота Ge, содержащей примесь F. При
нагревании поверхность Ge на воздухе нерастворимая
монокислота переходит в растворимую двуокись герма-
ния. Показано, что при большой относительной влаж-
ности происходит быстрая диффузия кислорода в
окисную пленку, вызывающая дальнейшее окисление
монокислота. Электронномикроскопическое исследование по-
казало, что после кислотного травления поверхность
Ge неоднородна, на ней расположены нерастворимые
в H_2O и HF частицы монокислота Ge с размерами
~ 0,1 м. Кристаллы, травленные электролитически,
не дают диффузного рассеяния света, что свидетель-
ствует о гомогенности поверхности в этом случае.
На скорость поверхностной рекомбинации (s) сильно
влияют реагенты, интенсивно взаимодействующие
с поверхностью Ge. Кислотные травители позволяют
получать s порядка 10^2 см/сек. Скорость поверхност-
ной рекомбинации возрастает на порядок в присут-
ствии монокислота на поверхности. При окислении
монокислота в двуокись s уменьшается со временем.
Экспериментально показано, что в сухой атмосфере
процессы окисления поверхности Ga или не происхо-
дят вовсе или весьма затруднены.

И. Рыжиков

76449. Электронномикроскопическое исследование
кристаллов NaCl. Аркши, Морлин (Elektronen-
mikroskopische Untersuchungen an NaCl-Kristal-
len. Arkosi K., Morlin Z., Acta phys. Acad.
sci. hung., 1957, 8, № 1-2, 129—146 (нем.; рез. русск.).
Электронномикроскопическим методом исследованы
природные синтетич. монокристаллы и таблетки NaCl,
травленные в спирте. Наблюдаемые фигуры роста
подтверждают исследования, сделанные ранее (Gyulai
Z., Z. Kristallogr., 1935, 91, 142; Z. Phys., 1948, 125, 7;
Gyulai Z., Bieleck S., Acta phys. Acad. sci. hung., 1952,
1, 3) при помощи оптич. микроскопа. Резюме авторов
76450. Расшифровка полученных в электронном
микроскопе изображений пластинчатых кристаллов
окиси молибдена в виде так называемых «паркет-
ных пластинок». Перну (Interprétation des images
dites en «lames de parquet» obtenues au microscope
électronique avec des cristaux tabulaires d'oxyde
molybdique. Pernoux Emile), C. r. Acad. sci.,
1956, 243, № 25, 2030—2031 (франц.).
См. РЖФиз, 1957, 25334.

76451. К многоэлектронной теории ионных кристал-
лов. Гитерман М. Ш., Физ. металлов и металло-
ведение, 1957, 5, № 2, 364—367

Метод расчета спектра элементарных возбуждений
атомных полупроводников Вонсовского (РЖХим, 1957,
47232) обобщен на случай ионных кристаллов. Рас-
считывается идеальная кристаллич. решетка с двумя
типами узлов g и f . В основном состоянии около
узлов g электронов нет, а узлы f имеют по 2 электро-
на с антипараллельными спинами. Вырождение по
магнитному квантовому числу не учитывается. Воз-
буждения связаны с переходом части электронов от
узлов f к узлам g . Используя математич. аппарат
многоэлектронной теории Вонсовского, автор полу-
чает основные свойства зонного энергетич. спектра
идеальных ионных кристаллов.

К. Ребане

76452. Постоянные Маделунга для простых кри-
сталлов, выраженные через основные потенциалы
Борна с 15 значащими числами. Сакамото
(Madelung constants of simple crystals expressed in
terms of Born's basic potentials of 15 figures. Saka-
moto Yosio), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 1,
164—165 (англ.)

Для вычисления постоянных Маделунга использует-
ся их связь с борновскими основными потенциалами
 Π : $M_r = -rMd/d = -(rk/d)\Sigma \Pi_i(M_r)$ — постоянная Ма-
делунга относительно кратчайшего расстояния r
между анионом и катионом, M_d — постоянная Маде-

лунга относительно длины ребра d куб. или псевдо-
куб. ячейки, k и π — параметры решетки). Приведе-
ны Π_i с точностью до 15, а Π с точностью до 18 зна-
ков. Вычислены M_r и M_d для ряда структурных типов
и предполагаемых распределений зарядов ($NaCl$,
 $CsCl$, ZnS , CaF_2 , Cu_2O , ZnO , PdO , $Ca(WO_4)$,
 $CaTi_2O_7$, Cu_3VS_4 , $NH_4^{+1/4}Cl^{-}$). К. Ребане

76453. Колебания линейной неупорядоченной цепоч-
ки. 1. Хори (Hori G.). 2. Хори, Асахи, Бус-
сейрон кэнкю, 1956, № 101, 48—66; № 102, 106—120
(японск.; рез. англ.)

1. Рассчитаны спектры упорядоченной и неупоря-
доченной линейной цепочки с взаимодействием между
соседними атомами. Для примера найден спектр одно-
родной линейной цепочки, цепочки с чередующимися
атомами и цепочки с беспорядочным распределением
примесных атомов, концы которых подчинены рас-
пределению Пуассона.

По резюме автора

2. Обсуждаются результаты, полученные в части 1.
В явном виде вычислена матрица, характеризую-
щая примеси, и даны ее различные представления.
Метод, примененный в части 1, обобщен на случай
цепочки с взаимодействием между двумя ближай-
шими атомами.

Е. Никитин

76454. Структура электронных зон в карбиде бора.
Ямадзак (Electronic band structure of boron
carbide. Yamazaki Masatoshi), J. Chem.
Phys., 1957, 27, № 3, 746—751 (англ.)

Зонная структура карбида бора CB рассчитывается
в приближении сильносвязанных электронов. Полу-
ченные данные, по мнению автора, качественно
объясняют сложную структуру, большую твердость
и значительную электропроводность этого кристалла.

К. Толстого

76455. Зонная теория сверхобменного взаимодей-
ствия. Кондо (Band theory of superexchange inter-
action. Kondo Jun), Progr. Theoret. Phys., 1957,
18, № 5, 541—551 (англ.)

76456. Непрямые переходы в центре зоны Бри-
ллюэна с применением к $InSb$ и возможный новый
эффект. Дамк (Indirect transitions at the center
of the Brillouin zone with application to $InSb$, and
a possible new effect. Dumke William P.),
Phys. Rev., 1957, 108, № 6, 1419—1425 (англ.)

Автор развивает теорию не прямых оптич. перехо-
дов (переходы 2-го порядка, включающие испускание
или поглощение одного фонона сверх обычного погло-
щения оптич. фотона) в случае, когда экстремальные
точки зоны (3) проводимости и валентной 3 распо-
ложены в центре 3 Бриллюэна. Результаты experim.
исследования края полосы поглощения в $InSb$ нахо-
дятся в согласии с предложенной теорией и не про-
тивречат предположению о вырождении валентной
3 в центре 3 Бриллюэна. Так как не прямые переходы
идут с поглощением длинноволновых фононов оптич.
колебательных ветвей, автор предсказывает новый
эффект — изменение поглощения при искусств. воз-
буждении оптич. колебаний (напр., путем наложения
на образец сильного электрич. поля).

В. Жарков

76457. О статистической модели металлического
вольфрама. Сас (Über das statistische Modell des
metallischen Wolframs. Szász L.), Acta phys. Acad.
sci. hung., 1957, 7, № 2, 225—249 (нем.; рез. русск.)

При помощи разработанной Гомбашем статистич.
модели металлов (в которой электроны металла и
атомный остов рассматриваются отдельно друг от
друга и взаимодействие между ними учитывается в
виде модифицированного потенциала) определены
некоторые постоянные, относящиеся к электронной
структуре и силам сцепления W . Предположено, что
число валентных электронов $z = 6$. Определены энер-
гии нижнего края s - и d -полос металлич. W и уста-

новлено, что около состояния равновесия нижний край s -полосы лежит глубже, чем у d -полосы, а расстояние между нижними краями обеих полос (при параметре решетки, соответствующем равновесному состоянию) равно $\sim 5,5$ эв. Собственные функции электронов металла брались в виде плоских волн; предполагалось, что функцию распределения можно приближенно заменить параболой (как для свободных электронов) даже в области энергии, соответствующей поверхностям, разделяющим зоны Бриллюэна. Исходя из этого вычислена энергия решетки, параметр решетки, сжимаемость металла и теплоемкость электронов металла, причем расчетные значения довольно хорошо согласуются с эксперим. данными.

По резюме автора
76458. Локализованные электроны в металлах с объемноцентрированной кубической решеткой. Гриффит, Оргел (Localized electrons in body-centred cubic metals. Griffith J. S., Orgel L. E.), Nature, 1958, 181, № 4603, 170—172 (англ.)

Рассматриваются свойства симметрии девяти s -, p - и d -орбит атомов переходных металлов в объемноцентрир. куб. решетке. Показано, что 7 из этих орбит могут приводить к сильной связи с ближайшими соседями, а 2 орбиты (d -орбиты типа eg обладают настолько слабо связывающими свойствами по отношению к ближайшим соседям, что могут считаться локализованными у данного атома. Если орбиты 1-го типа обозначить через b , а локализованные d -орбиты через l , то конфигурация атома переходного металла первого большого периода в объемноцентрир. куб. решетке (без учета f -орбит) определяется заданием чисел m и n в выражении $b^m l^n$ ($m+n$ — общее число валентных электронов). Для первого ряда переходных металлов предлагаются следующие электронные конфигурации: Kb^{10} , $Ca b^{10}$, $Sc b^{10}$, $Ti b^{10}$, $V b^{10}$, $Cr b^{5-6} l^{1-0}$, $Mn b^{5/1}$, $Fe b^{5/2}$, $Co b^{6-7} l^{3-2}$. Ф-ла типа $b^{5-6} l^{1-0}$ обозначает суперпозицию конфигураций $b^{5/1}$ и $b^{6/0}$. Отмечено, что локализованные d -орбиты играют здесь ту же роль, что и $4f$ -орбиты внутренней оболочки в атомах редкоземельных элементов. Так, ферромагнетизм атома Fe объясняется насыщ. спинами двух электронов, находящихся на двух локализованных d -орбитах. Показано, что приведенные выше электронные конфигурации переходных металлов согласуются с данными о магнитных свойствах, а также с распределением электронной плотности и с мягкими рентгеновскими спектрами этих металлов.

Т. Ребане

76459. Инородные элементы в металлах и их влияние на состояние поверхности и характерные свойства металлов. Рое (Eléments étrangers des métaux et leur influence sur les états de surface et les propriétés spécifiques. Roos André), Peintures, pigments, vernis, 1957, 33, № 8, 702—710 (франц.)

Рассмотрено влияние твердых примесей и адсорбированных газов на свойства поверхности металлов, на величину электролитич. упругости растворения и на поверхностное окисление металлов. Описан метод изучения двух последних явлений с помощью спец. отражательного фотометра с фотоэлектрич. отсчетом.

В. Вассерберг

76460. Ионный характер связи и модули упругости решеток типа цинковой обманки. Поттер (The ionic character and elastic moduli of zinc blende lattices. Potter Roy F.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 3, № 3-4, 223—228 (англ.)

Рассмотрены литературные данные по модулям упругости кристаллов с решеткой типа алмаза или цинковой обманки сфалерита. Указано, что отношение упругих постоянных C_{11}/C_{12} связано с ионным характером связи (зарядом иона), изменяясь от

2,6 (Si) и 2,7 (Ge) для чисто ковалентных связей до 1,65—1,50 (ZnS) для смешанной связи.

Иа резюме автора

76461. Решетка из частично постоянных диполей. Тупен, Лакс (Lattice of partly permanent dipoles. Tourin R. A., Lax M.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 458—464 (англ.)

Рассматривается кристаллич. решетка, в каждом узле i которой расположен дипольный момент $m_i = \mu e_i + \eta_i$ (e_i — единичный вектор, ориентированный произвольным образом в отсутствие электрич. поля, μ — абс. значение постоянного дипольного момента, η_i — составляющая полного дипольного момента, индуцируемая полем). В сферич. приближении вычислена сумма состояний рассматриваемой системы. Показано, что электрич. восприимчивость такой решетки как функция t -ры обнаруживает разрыв производной при крит. t -ре T_c . Метод расчета применен к твердому HBr; получено значение $T_c = 98^\circ K$, что хорошо соответствует измеренному значению $T_c = 89^\circ K$.

В. Жарков

76462. Процессы контролируемого изменения валентности в твердых растворах окислов и изменения параметров решетки. Чиминно (Note on controlled valency processes in oxide solid solutions and lattice parameter variations. Cimino A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1676—1677 (англ.)

Вычислены изменения параметра решетки Δa , происходящие при введении примесного иона, вызывающего изменение валентности основного иона. Примеси In_2O_3 , Li_2O и Li_2O в конц-ии 1 ат.% вводились соответственно в CdO , NiO и Fe_2O_3 , обуславливая процессы $Cd^{2+} \rightarrow Cd^+$, $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$ и $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Параметры решетки нестехиометрич. окислов CdO и NiO экстраполировались к стехиометрич. составу. Вычисленные значения Δa хорошо согласуются с измеренными. Для случая прямого изменения валентности при окислении $FeO \rightarrow Fe_2O_3$ измеренное уменьшение a значительно больше вычисленного. Сделан вывод о пригодности простой ионной модели контролируемой валентности и приведены примеры определения состояния ионов в решетке на основании вычисленных и измеренных значений Δa . А. Хейнман

76463. Энергия взаимодействия точечных дефектов в металлах, обусловленная свободными электронами. Гарофало, Пласскетт (Interaction energy of point imperfections in metals due to the free electrons. Garofalo A. M., Plaskett J. S.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 3, № 3-4, 275—281 (англ.)

Наряду с взаимодействиями между дефектами в кристаллах, обусловленными полями напряжений, и фононами решетки, дефекты в металлах взаимодействуют еще через посредство свободных электронов. Вычисляется энергия E этого взаимодействия между двумя δ -образными потенциальными ямами для одномерной модели металла. Вне ям потенциал $V(x) = 0$. На больших расстояниях a между ямами E пропорционально $\cos(2k'a)/a$ (1), где k' — волновой вектор электрона с максим. энергией. Если вне ям $V(x) \neq \text{const}$ и медленно флуктуирует во времени (тепловые колебания), то средняя величина E получается умножением выражения (1) на фактор вида $\exp(-\lambda a)$. В трехмерном случае расчет по теории возмущений дает $E \approx \cos(2k'a)/a^3$.

К. Ребане

76464. Вычисление энергии точечных дефектов в решетках щелочногалогидных кристаллов. Фуми, Този (Lattice calculation on point imperfections in the alkali halides. Fumi F. G., Tosi M. P.), Disc. Faraday Soc., 1957, № 23, 92-98. Discuss., 155-170 (англ.)

Критический обзор проведенных различными авторами теоретич. расчетов энергии образования дефектов по Шоттки в кристаллах NaCl и KCl. Изложены

ные результаты авторов по вычислению энергии связи катионной и анионной вакансий и 2-валентных примесных катионов с катионной вакансией. Вычислены теплоты растворения примесных ионов K^+ в $NaCl$ (0,25 эв) примесных ионов Na^+ в KCl (0,20 эв). В. Жарков

76465. Стационарные процессы, не включающие перестройки решетки. Кёлер, Зейц (Steady-state processes not involving lattice re-arrangement. Koehler James S., Seitz Frederick), Disc. Faraday Soc., 1957, № 23, 85—91. Discuss., 155—170 (англ.)

Рассмотрена роль различных дефектов в процессах установления равновесного состояния в твердых телах (ионных кристаллах, металлах, Si и Ge , мол. кристаллах). Подчеркивается роль краевых дислокаций и межкубических границ как источников и поглотителей точечных дефектов. Указаны пути дальнейшего исследования. В. Жарков

76466. Электронные уровни одномерных нарушений решетки. Шульц (Elektronenniveaus von eindimensionalen Gitterfehlstellen. Schultz Walter), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 8, 666—667 (нем.)

Точечные нарушения периодич. решетки полупроводника могут вызывать появление дискретных энергетич. уровней и локальных электронных состояний. В случае локального состояния около одномерного нарушения дислокации движение электрона ограничено только в направлениях, перпендикулярных к линии нарушения, а вдоль нарушения электрон может двигаться беспрепятственно. Вместо дискретного уровня появляется зона разрушенных энергий, которая при определенных условиях может перекрывать запрещенную зону между зоной проводимости и валентной зоной для идеального кристалла. Нарушения, для которых такой случай реализуется, становятся местами безызлучательных переходов электрона. К. Ребане

76467. О возможной причине электронной эмиссии из кристаллов галогенидов щелочных металлов и галогенидов серебра. Матиаш (O možném vysvětlení elektronové emise z krystalů alkalických halogenidů a halogenidů stříbra. Matyáš Miloš), Českosl. časop. fys., 1957, 7, № 3, 242—245 (чешск.); Чехосл. физ. ж., 1957, 7, № 3, 277—281 (нем.; рез. русск.)

Показано, что вследствие асимметрич. распределения собственных точечных дефектов решетки (вакантных узлов и междузельных атомов) в приповерхностном слое кристаллов галогенидов серебра и щел. металлов образуется электрич. двойной слой, обладающий эмиссией электронов из зоны проводимости кристалла. Наличие этого слоя вызывает низкотемпературную экзотермическую эмиссию из предварительно облученных кристаллов. А. Хейнман

76468. Влияние электронного облучения на хлорид натрия. Йосида, Икеда (Effect of electron bombardment on sodium chloride. Yoshida Shigetomo, Ikeda Toshio), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 12, 1422 (англ.)

Показано, что монокристаллы $NaCl$ при облучении их электронами с плотностью тока $40 \mu A/cm^2$ при напряжениях < 13 кВ в течение 60 мин. приобретают желтую окраску, а в их спектрах поглощения появляются отдельные F - и M -полосы поглощения. При напряжениях > 16 кВ начинают появляться области, окрашенные в голубой цвет, и при напряжениях > 20 кВ образцы приобретают глубокую голубую окраску. В последнем случае сильная полоса поглощения при $\lambda \sim 590$ мμ обычно сопровождается слабой полосой при $\lambda \sim 390$ мμ. Как повышение температуры облучения, так и увеличение плотности тока

приводит к появлению голубой окраски при более низких напряжениях электронного пучка. В. Жарков

76469. Упрочнение монокристаллов меди, облученных при -195° . Мейкин (Hardening of copper single crystals irradiated at -195° . Makin M. J.), Acta metallurgica, 1958, 6, № 4, 305—306 (англ.)

Показано, что облучение в реакторе при -195° интегральным потоком $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ медленных нейтронов приводит к значительному изменению пластич. свойств монокристаллов Cu (крит. напряжение сдвига возрастает от 0,11 до 2,64 kg/cm^2) и к появлению на кривой растяжения скачка, природа которого не выяснена. Эти эффекты объясняются автором миграцией вакансий. Предполагается, что при отжиге мигрирующие вакансии конденсируются, уменьшая кол-во радиационных нарушений. Ю. Р.

76470. Упругие свойства металлов и резонансная теория валентной связи. Бергман (The elastic properties of metals and the resonating valence bond theory. Bergman G.), Acta metallurgica, 1958, 6, № 2, 110—115 (англ.; рез. франц., нем.)

Рассматриваются упругие свойства металлов с плотн. упакованными решетками с точки зрения резонансной теории (РТ) валентной связи Паулинга. Показано, что РТ в ее простейшем виде не дает удовлетворительного соответствия между эксперим. и расчетными значениями упругих модулей c_{ij} . Подсчет c_{ij} по различным моделям дает следующие результаты: 1) без учета взаимодействия атомных связей между собой $c_{11}:c_{12}:c_{44} = 2:1:1$; 2) в предположении сильного взаимодействия между атомными связями и зависимости их длины от соседних связей (направленность связей не ограничена) $c_{11}:c_{12}:c_{44} = 1:1:0$; 3) взаимодействие связей ведет к взаимозависимости их направленности, но длина связей не ограничена. Расчет по первым двум моделям дал результаты, не согласующиеся с экспериментом. Наиболее удовлетворительное согласие получено для 3-й модели. Для получения точных результатов расчета необходимо учитывать связи 2-го порядка близости. В. Г.

76471. Устойчивость кристалла и упругие постоянные. Эйлерс, Нейборс (Crystal stability and elastic constants. Alers G. A., Neighbours J. R.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 12, 1514 (англ.)

76472. Упругие свойства иттрия и одиннадцати редкоземельных элементов. Смит, Карлсон, Спеддинг (Elastic properties of yttrium and eleven of the rare earth elements. Smith J. F., Carlson C. T., Spedding F. H.), J. Metals, 1957, 9, № 10, 1212—1213 (англ.)

С помощью импульсного ультразвукового метода определены упругие постоянные Y и 11 редкоземельных элементов. В. Жарков

76473. Прочность хрупких твердых тел. Долл-мор, Грегг (The strength of brittle solids. Dollimore D., Gregg S. J.), Research, 1958, 11, № 5, 180—184 (англ.)

76474. Упругие константы галогенидов щелочных металлов типа каменной соли. Шпангенберг, Хаусзюль (Die elastischen Konstanten der Alkohalogenide vom Steinsalz—Typus. Spangenberg K., Haussühl S.), Z. Kristallogr., 1957, 109, № 4-6, 422—437 (нем.; рез. англ.)

76475. Диффузия вакантных анионных узлов в кристаллах KCl . Юлс, Джайн (Diffusion of negative ion vacancies in potassium chloride. Ewles J., Jain S. C.), Proc. Roy. Soc., 1958, A243, № 1234, 353—358 (англ.)

Исследована скорость релаксации неравновесной избыточной ионной проводимости σ , созданной быстрым охлаждением расплава KCl в жидком N_2 . Избыточная σ приписана замороженным вакантным

узлам, концы которых в $\sim 10^{12}$ раз больше равновесной концы при 20° . Спадание σ во времени не зависит от размера и формы образца и, по мнению авторов, связано с диффузией вакантных узлов к поверхности субструктуры. Скорость диффузии вакантных катионных узлов значительно больше, чем анионных. Поэтому равновесная концы свободных вакансий и σ определяются диффузией последних. На основании измеренной температурной и временной зависимостей скорости релаксации и теории аннигиляции вакансий определены коэф. диффузии вакантных анионных узлов в KCl ($D_0 \approx 7 \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$, энергия активации их диффузии $(1,86 \text{ эв})$ и размер блоков мозаики ($\sim 10^{-5} \text{ см}$). А. Хейнман

76476. Диффузия ионов и свойства кварца. I. Сопровождение при прохождении постоянного тока.

Уэнден (Ionic diffusion and the properties of quartz. I. The direct current resistivity. Wenden Henry E.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 11-12, 859-888 (англ.)

Изучена проводимость естественных образцов кварца, обладающая сильной временной и температурной зависимостями и пространственной анизотропией.

В. Жарков

76477. Диффузия в ионных кристаллах и процессе спекания. Йост, Эль (Diffusion in ionic crystals and the process of sintering. Jost W., Oel H. J.), Disc. Faraday Soc., 1957, № 23, 137-140. Discuss., 155-170 (англ.)

Согласно существующим представлениям можно ожидать, что кинетика спекания порошка ионных кристаллов должна определяться скоростью самодиффузии наименее подвижного иона, обычно аниона. Для проверки этого предположения исследована самодиффузия изотопа J^{131} в $\alpha\text{-AgI}$ в интервале $150\text{--}350^\circ$. Найдено $D = D_0 \exp(-Q/RT)$, где $D_0 = 4.4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ и $Q = 16,2 \text{ ккал/моль}$. Параллельно исследована зависимость высоты столбика порошка AgI от времени t спекания при различных t -рах в интервале $193\text{--}366^\circ$. Кривые спекания сливаются в одну, если на оси абсцисс откладывать не t , а $D_1 t$, где D_1 — коэф. самодиффузии J при 193° . Сделан вывод, что измеренные значения D правильно передают кинетику спекания, т. е. энергии активации обоих процессов равны.

А. Хейнман

76478. Частотные факторы и изотопические эффекты при диффузии в твердых телах. Вайнгард (Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. Vineyard George H.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 3, № 1-2, 121-127 (англ.)

Методами классич. статистики рассчитана вероятность обмена атома с вакансией в кристалле: $\gamma^* \exp[-(\Phi(P) - \Phi(A))/kT]$ $\Phi(P)$ и $\Phi(A)$ — значения потенциальной энергии кристалла, когда диффундирующий атом находится в исходном положении A и соответственно в седловидной точке P ; γ^* — отношение произведения всех N собственных частот кристалла, когда диффундирующий атом находится в точке A и принимает участие в колебаниях, к произведению $N - 1$ частот, когда он находится в точке P и колебания в направлении линии перехода запрещены). На основании свойств характеристич. ур-ния для собственных частот кристалла частота γ^* выражается через детерминанты, составленные из вторых производных Φ в точках A и P , и произведения масс атомов. Можно ожидать, что различия коэф. диффузии изотопов не должны превышать корня квадратного из отношения масс изотопов. Предложенная теория не позволяет объяснить наблюдаемые на опыте значительные различия (в 1,15 раза) в скоростях диффузии изотопов Fe^{55} и Fe^{59} в монокристалле серебра при 1156° К .

К. Толпыго

76479. О диффузии в Ag-Al-сплавах. Хейман, Дитрих (Über die Diffusion in Ag-Al-Legierungen. Heumann Th., Dittrich S.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 9, 1138-1146 (нем.)

Методом механич. разделения диффузионных образцов с последующим хим. анализом определены энергии активации Q , предэкспоненциальный множитель D_0 и коэф. диффузии D Ag и Al во всей δ -области ($\leq 30 \text{ вес. \% Ag}$) в интервале t -р $500\text{--}595^\circ$. Отмечена четкая концентрационная зависимость. При измерении концы Ag от 1,97 до 27,1 вес. $\% Q$ возрастает от 28 800 до 38 000 кал/г-атом, а D_0 от 0,21 до 16. По измерению концы на границе раздела (РЖХИМ, 1956, 77545), сдвигающейся в сторону Ag, определены парц. D для Ag и Al. Рост Q диффузии с увеличением концы Ag объясняется проявлением влияния сил связи между однородными атомами. Концентрационную зависимость парц. D можно качественно описать аналогично изменяющимся термодинамич. фактором $d \ln a / d \ln \gamma$, где a — активность, γ — мол. доля. Q , рассчитанное теоретически, хорошо совпадает с опытным, что является подтверждением чисто диффузионного механизма объемной диффузии в исследованной области.

Е. Вазов

76480. К вопросу о механизме реакционной диффузии в системах Cu — Se, Cu — Te, Ag — Se и Ag — Te. Архаров В. И., Есин В. О., Физ. металлов и металловедение, 1957, 5, № 2, 246-250

Для уточнения механизма реакционной диффузии в системах Cu — Se, Cu — Te, Ag — Se и Ag — Te рентгенографически исследована окалина, образующаяся в этих системах. Найдено, что в этих системах окалина однофазна и состоит соответственно из Cu_2Se , Cu_2Te , Ag_2Se , Ag_2Te . Градиент концы по направлению нормали к поверхности образца в «иглообразной» окалине столь мал, что не сказывается на величине параметра решетки. Кристаллохим. характер решеток фаз, образующих окалину, по мнению авторов, благоприятствует сильной анизотропии скорости диффузии металла. Сделан вывод, что процесс реакционной диффузии в рассматриваемых системах лимитируется скоростью r -ции на границе металл — окалина.

Л. Березкина

76481. Исследование зависимости коэффициента самодиффузии цинка и степени анизотропии самодиффузии от концентрации примесей. Насидашвили И. А., Физикис институтис промели. Сакартвелос ССР Мецниარება Академия, Тр. Ин-та физ. АН ГрузССР, 1957, 5, 179-226

Обзор. Библи. 82 назв.

В. Ш.

76482. Самодиффузия кислорода в UO_2 . Аускерн, Белл (Self-diffusion of oxygen in uranium dioxide. Auskern A. B., Belle J.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 1, 174-172 (англ.)

Методом изотопного обмена между UO_2 , обогащенным O^{18} , и газообразным CO_2^{16} изучена самодиффузия кислорода в образцах UO_2 примерно стехиометрич. состава ($\text{UO}_{2,00}\text{--}\text{U}_{2,01}$) с масс-спектрографич. обнаружением $\text{CO}^{16}\text{O}^{18}$. Анализ эксперим. данных в области t -р $450\text{--}600^\circ$ приводит к выражению для коэф. самодиффузии кислорода $D = 2,6 \cdot 10^{-5} \exp(-29 700/RT)$.

В. Жарков

76483. Самодиффузия в разбавленных твердых бинарных растворах. III. Гофман (Self-diffusion in dilute binary solid solutions. III. Hoffmann R. E.), Acta Metallurgica, 1958, 6, № 2, 95-97 (англ.; реф. франц. нем.)

При $\sim 1000^\circ \text{ К}$ и при варьировании t -ры в интервале $\sim 150^\circ$ измерены коэф. диффузии D Ag в Ag-Tl-сплавах, содержащих 1,1, 2,6 и 5,5 ат. $\% \text{ Tl}$; Tl в чистом Ag и в сплавах Ag-Tl, содержащих 1,1 и 2,6 ат. $\% \text{ Tl}$; Ge в чистом Ag и в Ag-Ge-сплавах с 2,1

Хейман, A. J.,
eigenschaften,
elektrochem.ных образ-
ов энер-
множитель
областиОтмечена
и изме-
растает от
16. По(РЖХим,
предельно
увеличе-
влияния
концентра-мственно
одинаков.
 $\gamma \rightarrow$ мол.совпадает
и часто
исследо-Е. Валов
диффу-
Ав — Те-
лов и мо-диффузия
Те рент-
ующаяся
охлажде-из Cu, Se,
направле-
мчатой
величинерешеток
в, благо-
диффузии
ной диф-пируется
та.
резонанса
интенсив-ни само-
наски-
проблем.на, Тр.
В. Ш.
екерн,
dioxide,
s., 1958,огашен-
диффузия
метричобнару-
области
б. само-100/RT).
Жарков
ых би-vision in
R. E.),
; реэ.интер-
Ag в
Ti; Ti
1,1;
х с 2,1

4,9 ат. % Ge. Сообщение II см. РЖФиз, 1956, Ю. Р.

76484. Взаимодиффузия U и Ni. Ос, Штейнгер (Interdiffusion of uranium and nickel. Aas Steinar, Steinegger Alfred F.), Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi, 1957, 17, № 10, 171—175 (англ.)

При 200—600° исследована температурная зависимость скорости роста толщины x слоя интерметаллич. соединения, образующегося в диффузионной зоне на контакте U—Ni. При 200° реакция не начинается даже после 6000-часового диффузионного отжига; при 600° она начинается мгновенно. Кинетика процесса описывается ф-лой $x^n = kt$, где $n \approx 3$, t — время, а k — константа скорости, зависящая от температуры по уравнению $k = A \exp(-Q/RT)$ (энергия активации $Q = 17,1$ ккал/моль в интервале 400—600°). При 600° $k = 2,2 \cdot 10^{-10}$ см² в сутки. Микроскопич. исследованием обнаружено 6 интерметаллич. фаз, из которых 3 идентифицированы металлографически (U_2Ni , U_7Ni_3 , U_3Ni_2), а остальные определены по их относительному положению.

А. Хейнман

76485. Механизм диффузии через вакансии в упорядоченных сплавах. Лидиард (Vacancy diffusion mechanism in ordered alloys. Lidiard A. B.), Phys. Rev., 1957, 106, № 4, 823 (англ.)

Отмечается, что предположение Слифкина и Томпсона (РЖХим, 1956, 9138; 1958, 23974) о равенстве коэф. самодиффузии $D_A = D_B$ в бинарных упорядоченных сплавах типа АВ является неверным. Дается теория диффузии в таких сплавах, не предполагающая $D_A = D_B$.

В. Жарков

76486. Оптические свойства и структура пленок диоксида церия. Хасс, Рамзи, Тун (Optical properties and structure of cerium dioxide films. Hass G., Ramsey J. B., Thun R.), J. Opt. Soc. America, 1958, 48, № 5, 324—327 (англ.)

76487. Теория естественной оптической активности молекулярных кристаллов. 2. Квантовая теория. Агранович В. М., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 6, 738—746

Развивается квантовая теория оптич. активности мол. кристаллов. Получены общие ф-лы дисперсии оптич. активности и рассмотрены правила сумм. Часть I см. РЖХим, 1957, 47112. Резюме автора

76488. Температурная зависимость оптических констант фтористого лития и фтористого натрия в инфракрасной области спектра. Кляр (Die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von Lithiumfluorid und Natriumfluorid im Ultraroten. Klier Manfred), Z. Phys., 1958, 150, № 1, 49—63 (нем.)

76489. Инфракрасный спектр алмаза. Стивен (The infra-red spectrum of diamond. Stephen M. J.), Proc. Phys. Soc., 1958, 71, № 459, 485—490 (англ.)

Из распределения колебательной частоты при учете взаимодействия двух ближайших соседей вычислен вклад колебательной решетки в ИК-спектр алмаза в области 2—6 μ .

Из резюме автора

76490. Исследование с помощью нейтронов оптических колебательных уровней в гидриде циркония. Андресен, Мак-Рейнольдс, Нелкин, Розенблут, Уитмор (Neutron investigation of optical vibration levels in zirconium hydride. Andresen A., McReynolds A. W., Nelkin M., Rosenbluth M., Whittemore W.), Phys. Rev., 1957, 108, № 4, 1092—1093 (англ.)

Изучены спектры нейтронов с начальной энергией 0,004 эв, упруго и неупруго рассеянных поликристаллич. образцами гидрида циркония $ZrH_{1,5}$. Оптич.

частоты соответствуют колебаниям атомов H в изотропной гармонич. потенциальной яме. Различные уровни спектра соответствуют переходам между оптич. колебательными уровнями решетки с энергиями $E_n = nh\nu$. Заполнение 1-го уровня оптич. фононами (и, следовательно, рассеяние, обусловленное этим уровнем) изменяется с т-рой в соответствии с б-льцмановской функцией $\exp(-E/kT)$, где E — энергия 1-го уровня. Экспериментально найдено $E = 0,130 \pm \pm 0,005$ эв.

В. Жарков

76491. Колебательный спектр графита и нитрида бора. II. Трехмерный спектр. Ньюэлл (Vibration spectrum of graphite and boron nitride. II. The three-dimensional spectrum. Newell Gordon F.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 240—250 (англ.)

Анализ собственных колебаний решеток графита и BN (часть I, РЖХим, 1957, 22698) уточнен посредством учета взаимодействия атомов, находящихся в различных плоскостях. При этом колебания атомов в двух соседних плоскостях, а также колебания, при которых атомы выходят из плоскостей, перестают быть независимыми друг от друга. Методом возмущений получено аналитич. выражение для собственных частот, однако из-за недостатка эксперим. данных о модулях упругости не найдены численные значения частот и температурная зависимость теплоемкости. Указанное взаимодействие особенно сказывается на низкочастотной части спектра собственных колебаний и соответственно на значении теплоемкости в низкотемпературной области. Приведены примерные кривые распределения колебаний по частотам и произведено сопоставление результатов с данными других авторов.

К. Толпыго

76492. О новой группе кристаллофосфоров. Шливич (Sur une classe nouvelle de corps solides photoluminescents. Schlivitch Sreten), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 23, 2047—2048 (франц.)

Кристаллическая масса, полученная неполным выпариванием водн. р-ра, содержащего пиридин (или хинолин), $MnCl_2$ и HCl , флуоресцирует красным или зеленым светом при возбуждении УФ-лучами. Тщательно высушенные кристаллы интенсивно флуоресцируют красным светом даже при повышенной т-ре. Комплексные соединения слабо флуоресцирующего CuI с пиридином, хинолином и другими органич. основаниями, а также с NH_3 дают интенсивную зеленую или желтую флуоресценцию при комнатной т-ре.

А. Хейнман

76493. Исследование некоторых фосфоров, стимулируемых ИК-светом. Келлер, Мейнс, Черофф (Studies on some infrared stimuable phosphors. Keller S. P., Mapes J. E., Cheroff G.), Phys. Rev., 1957, 108, № 3, 663—676 (англ.)

Исследованы стимулированные ИК-лучами в области 600—1600 μ спектры пропускания, возбуждения, флуоресценции и излучения двухактиваторных фосфоров $SrS-(Ce, Sm)$ и $SrS-(Eu, Sm)$. На основе полученных результатов предложены зонные схемы обоих фосфоров.

Ю. Мошковский

76494. Квантовомеханическая модель кристаллофосфора. II. Матрицы перехода для центра тушения. Штумпф (Ein Phosphormodell auf quantenmechanischer Grundlage. II. Übergangsmatrizen des Löschzentrums. Stumpf Harald), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 6, 465—478 (нем.)

Автор делает предположение, что в фосфорах имеются центры возбуждения, в которых доминируют переходы с излучением, и центры тушения, где доминируют переходы с образованием фононов. В качестве центра тушения в $ZnS + Cu$ рассматриваются анионные вакансии. Матричный элемент для вероятности безызлучательного перехода, для ионизации

и рекомбинации вычисляется на волновых функциях системы электрон-фононы, взятых в адиабатич. приближении с учетом зависимости электронной части функции от координат осцилляторов. Рассматривается взаимодействие с оптич. ветвью в пренебрежении дисперсией частот, причем принимается в расчет изменение равновесных смещений осцилляторов при изменении состояния электрона. Матричные элементы для оптич. ионизации электрона из S -состояния центра тушения в принятом приближении исчезают. Сообщ. I см. РЖХим, 1958, 38750. К. Толпыго

76495. Перенос энергии и сенсibilизация в монокристаллических фосфорах. Лич (Energy transfer and sensitization in single crystal phosphors. Leach R.), J. Electrochem. Soc., 1958, 105, № 1, 27-33 (англ.)

Установлено, что монокристаллич. фосфор $\text{CaF}_2(\text{Ce}, \text{Mn})$ представляет собой сенсibilизированную систему с высокой эффективностью переноса энергии от Ce к Mn. Совпадение основных полос поглощения (0,3 и 0,25 μ) водн. р-ров CeCl_3 и кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Ce}$ и сил осцилляторов для этих полос показывает, что Ce входит в решетку CaF_2 в виде иона Ce^{3+} , что оптич. переходы в р-рах и кристаллах одинаковы и что поле решетки слабо деформирует энергетич. уровни иона Ce^{3+} . На основании спектральных данных идентифицированы уровни основного и возбужденного состояний ионов Ce^{3+} и Mn^{2+} в кристалле. Данные по диффузии, параметрам решетки и парамагнитному резонансу указывают на тесную ассоциацию ионов Ce^{3+} и Mn^{2+} ; это объясняет высокую эффективность переноса энергии, несмотря на то, что он обусловлен весьма близкостоящими обменными взаимодействиями возбужденных состояний этих ионов. Как эксперимент, так и теория показывают, что при использованных в опытах низких конц-ях Ce^{3+} и Mn^{2+} обменные силы могут обеспечить необходимую для резонансного переноса сильную связь между спинами этих ионов при условии, что последние находятся на расстоянии нескольких параметров решетки друг от друга.

А. Хейнман

76496. Концентрационная зависимость квантового выхода люминесценции KCl-Tl . Шулман, Клаффн, Поттер (Concentration dependence of quantum efficiency of luminescence in KCl:Tl . Schulman James H., Claffy Esther W., Potter Robert J.), Phys. Rev., 1957, 108, № 6, 1398-1401 (англ.)

Измеряется зависимость квантового выхода η для полосы излучения 3050 Å поликристаллич. KCl-Tl . В области конц-ий $4 \cdot 10^{-3}$ — $8 \cdot 10^{-1}$ мол. % Tl в твердом фосфоре при возбуждении линией 2470 Å и при 25° $\eta_{\text{кв}}$ остается почти постоянным и равным $80 \pm 5\%$. Отсутствие значительного концентрационного тушения подтверждает теорию Декстера — Шульмана (РЖХим, 1956, 28347). Показано, что результаты Джонсона и Вильямса (Johnson P. D., Williams F. E., J. Chem. Phys., 1950, 18, 1477), описавших более сильную зависимость выхода от конц-ии, являются ошибочными.

А. Лайсаар

76497. Возможность квантовых выходов люминесценции, больших единицы. Декстер (Possibility of luminescent quantum yields greater than unity. Dexter D. L.), Phys. Rev., 1957, 108, № 3, 630-633 (англ.)

Теоретически рассмотрена сенсibilизированная люминесценция, при которой происходит перенос энергии возбуждения от атома сенсibilизатора одновременно к двум близко расположенным атомам активатора. При малой вероятности безызлучательных переходов такой процесс может дать квантовый выход, больший единицы. Расчет показывает, что рассматриваемый процесс имеет значительную вероятность,

если 2 атома активатора находятся один от другого на расстоянии одной или двух постоянных решетки и на расстоянии < 12 Å от возбужденного атома сенсibilизатора. Автор считает, что подходящей системой для наблюдения квантового выхода, большего единицы, при люминесценции под действием УФ-света может быть KCl , содержащий 0,1 мол. % Ti и ~ 3 мол. % Mn.

М. Галанни

76498. Люминесценция слоя Al_2O_3 на Al во время и после его образования при электролитическом окислении Al. Гел, Писториус, Баума (Luminescence of the oxide layer on aluminium during and after its formation by electrolytic oxidation. Geel W. Ch. van, Pistorius C. A., Bouma B. C.), Philips Res. Repts, 1957, 12, № 6, 465-490 (англ.; рез. франц., нем.)

76499. Влияние измельчения на структуру и люминесценцию ZnS и $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$. Шорт, Стюард (The effect of grinding on the structure and luminescence of zinc and zinc-cadmium sulphides. Short M. A., Steward E. G.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 5-6, 298-315 (англ.; рез. нем.)

Исследовано влияние измельчения на структуру и фотолюминесценцию (возбуждение $\lambda \sim 3650$ Å) поликристаллич. фосфоров ZnS-Ag (куб. и гексагон.) и $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S-Ag}$ (гексагон.). Размеры зерен до дробления 5-15 μ , после дробления 0,05-1 μ . С увеличением степени измельчения яркость свечения гексагона. ZnS-Ag падает, а длина волны в максимуме полосы излучения возрастает скорее, чем для куб. ZnS-Ag . Эти результаты интерпретируются авторами на основе рентгеноструктурных данных, показывающих, что при измельчении происходит переход от гексагона. структуры к кубической. Термодинамич. анализ показывает, что для ZnS при 25° для превращения гексагон. \rightarrow куб. $\Delta F = -4,4$ ккал, т. е. равновесной формой ZnS при 25° является куб. структура. Для CdS разность ΔF мала и превращения при измельчении не происходит. Исследована зависимость яркости от фазового состава фосфоров.

А. Хейнман

76500. Электролюминесценция фосфоров на основе сульфоселенидов цинка, активированных медью и коактивированных галогенидами. Хедьн, Ларач, Шрейдер (Electroluminescence of zinc sulfoselenide phosphors with copper activator and halide coactivators. Hegyi I. J., Larach S., Shrader R. E.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 12, 717-721 (англ.)

Установлено, что спектр излучения и яркость свечения электрофосфоров $\text{Zn}(\text{S-Se})-(\text{Cu}, \text{X})$, где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- или I^- , сильно зависят от природы коактиватора. Положение спектров излучения фосфоров $\text{ZnS}-(\text{Cu}, \text{J})$ и $\text{ZnSe}-(\text{Cu}, \text{J})$ не зависит от частоты возбуждающего электрич. поля в интервале 0,2-20 кГц, а для фосфоров $\text{Zn}(\text{S-Se})-(\text{Cu}, \text{J})$ спектр смещается в сторону коротких волн с ростом частоты. Цвет свечения: $\text{ZnS}-(\text{Cu}, \text{J})$ синий, $(\text{Zn-Cd})\text{Se}-(\text{Cu}, \text{Br}, \text{J})$ красный. Рассмотрено взаимодействие ионов галоида и Cu в решетке основания. Авторы считают, что существуют комплексы Cu-X , различная степень ассоциации которых обуславливает различия в скорости их диффузии в решетке основания и приводит к неравномерному распределению в объеме кристалла.

А. Хейнман

76501. Температурная зависимость фотолюминесценции ZnS и CdS , активированных серебром. Соудек (Teplotní závislost fotoluminiscence stříbrných zinečnatokademnatých aktivovaných stříbrem. Soudek Ivan), Českosl. časop. fys., 1958, 8, № 1, 77-88 (чешск.); Чехосл. физ. ж. 1958, 8, № 1, 66-80 (нем.; рез. русск.)

76502. Влияние размеров кристаллических зерен на характеристики вспышечного разгорания в фосфорах

т другого
решетки и
ма сенсис-
системой
едини-
сета мо-
3 мол. %
Галанин
время и
ком окис-
(Lumines-
cing and
Geel W.
C.), Phi-
нгл.; ре-
а.

и люми-
рд (The
luminescence
t M. A.,
1957, 13,

у структуру
(А) поли-
сагон), и
проблема
личением
гов. ZnS-
сы нату-
-Ag. Эти
а основе
что при
н, струк-
показы-
я гекса-
формой
CdS раз-
лении не
от фа-
Хейнман
а основе
медью и
Ларах,
Hoseleni-
е соаси-
г R. E.),
1 (англ.)
ость сво-
X), где
природы
фосфо-
частоты
де 0,2-
ктр сме-
частоты.

1) Se-(Cu,
ионов га-
считают,
степень
в скоро-
водит к
и кристалла.
Хейнман
инесцен-
оуде
inescento-
oudek
77-83
0 (нем.;

ерен на
осфорах

ZnS-Mn. Мансурова З. С., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 4, 529—532

76503. Влияние хлора на экзoeлектронную эмиссию и люминесценцию NaCl. Богун, Трика (Vliv chloru na exoelektronovou emisi a luminiscenci chloridu sodného. Bohun Antonín, Trnka Jaroslav), Českosl. časop. fys., 1957, 7, № 6, 699—708 (чешск.); Чехосл. физ. ж., 1957, 7, № 6, 702—713 (нем.; рез. русск.)

76504. Центры окраски в рентгенизированном KI. Херш (Color centers in X-rayed potassium iodide. Hersh Herbert N.), Phys. Rev., 1957, 105, № 4, 1158—1167 (англ.)

Монокристаллы KI освещали рентгеновскими лучами при т-рах жидкого He (T_{He}) жидкого азота и комнатной. При T_{He} образуется ничтожно мало F-центров, при комнатной т-ре — значительно больше. При T_{He} обнаружен ряд новых полос поглощения; при т-рах жидкого азота и комнатной структура спектров гораздо проще. Показано, что по крайней мере две из этих полос связаны с присутствием примесей. Ряд полученных данных говорит за то, что первичное действие облучения состоит в понижении поглощения в длинноволновой части основной полосы поглощения, но-видимому, путем радиационного разрушения неравновесных агрегатов, существовавших в кристаллах до облучения. Из резюме автора

76505. Люминесценция Z-центров в кристаллах KCl-Sr. Уэст, Комптон (Luminescence of Z centers in KCl: Sr crystals. West E. J., Compton W. Dale), Phys. Rev., 1957, 108, № 3, 576—579 (англ.)
У кристаллов KCl-Sr, содержащих $1,33 \cdot 10^{-2}$ мол. % Sr, при 77° K обнаружена люминесценция Z₂-центра с максимумом при 1,14 м. Этот центр имеет высокую симметрию, что подтверждает модель Z₂-центра Пика. Для Z₁-центра характерного излучения не обнаружено. При исследовании образцов, сильно облученных светом из F-полосы кристаллов KCl-Sr, авторы нашли новую полосу возбуждения при 860 мμ; при возбуждении в полосах F, Z₁, Z₂, R₂, M и 860 мμ возникают излучения примерно одинакового спектрального состава. Сделан вывод, что эти центры возникают вблизи друг от друга. X. Кязембе

76506. Исследование центров захвата рентгенизированных кристаллов кварца с введенными ионами Na. Батрак Е. Н., Кристаллография, 1958, 3, № 1, 104—106

76507. Электрические и оптические свойства синтетических кристаллов титаната кальция. Линз, Херрингтон (Electrical and optical properties of synthetic calcium titanate crystal. Linz A., Jr., Herrington K.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 5, 824—825 (англ.)

Определен коэф. преломления в видимой области пластинчатого монокристалла CaTiO₃ (I) $n_D = 2,403 \pm \pm 0,02$. Диэлектрич. постоянная I при комнатной т-ре равна 190. Измерены диэлектрич. потери в области т-р 90—430° K. Показано, что поведение I аналогично поведению SrTiO₃. В. Жарков

76508. Исследование центров окраски в прессованных поликристаллических дисках галогенидов щелочных металлов. Херш (Studies of color centers in polycrystalline compressed pellets of alkali halides. Hersh Herbert N.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1330—1338 (англ.)

Прозрачные в видимой, УФ- и ИК-областях поликристаллич. диски KCl, KBr, KI и CsJ приготавливали прессованием порошков при 20°. Диски отличаются от монокристаллов более интенсивными F-, V₂- и V₃-полосами, возникающими при рентгенизации; меньшей оптич. устойчивостью F-центров, быстро и полностью

обесцвечивающихся при освещении в F-полосе без образования заметных K-, M-, R- и N-полос; высокой оптич. устойчивостью V₂- и V₃-центров, сохраняющихся даже после разрушения F-центров. При растворении дисков с V₂- и V₃-центрами в воде выделяется свободный галогид. Диски и непрессованные порошки KI и CsJ можно окрасить аддитивно в парах J₂ при комнатной т-ре; окраска приписана адсорбированному J₂. Различия в поведении дисков и монокристаллов при рентгенизации автор объясняет более высокой конц-ией электронных и дырочных ловушек в первых. Спектры водн. р-ров рентгенизованных дисков и аддитивно окрашенных монокристаллов одинаковы. Исследованы спектры водн. р-ров кристаллов KI, окрашенных различными способами. А. Хейнман

76509. Вычисление приближенных волновых функций M-центра при помощи метода точечно-ионной решетки. Гурари, Льюк (Approximate wave functions for the M-center by the point-ion lattice method. Gourary Barry S., Luke Perry J.), Phys. Rev., 1957, 107, № 4, 960—965 (англ.)

Качественно показано, что модель точечно-ионной решетки может быть обобщена на все те состояния электронных центров окраски в кристаллах галогенидов щел. металлов, которые обуславливают оптич. переходы, подчиняющиеся эмпирич. Фле Айви: $\lambda(\text{макс.}) = 51,8 a^{1,56}$. Исходя из модели жесткой точечно-ионной решетки для M-центра по Зейцу (соседние вакантные катионный и 2 анионных узла и один локализованный электрон), авторы вычисляют энергию основного (A₁) и двух возбужденных (B₁ и B₂) состояний электрона M-центра, а также частоты полос поглощения, соответствующие оптич. переходам A₁ → B₁ и A₁ → B₂ в кристаллах LiF, NaF, NaCl и KCl. Частота для перехода A₁ → B₁ с точностью до 15% совпадает с частотой в максимуме M-полосы. Моменты эти дипольных переходов ориентированы вдоль направлений <110> кристалла. Переходы A₁ → B₂ лежат в более коротковолновой области и в случае LiF и NaF близки к F-полосе; их моменты ориентированы вдоль направлений <100>. А. Хейнман

76510. Инфракрасная люминесценция F-центров в кристаллах галогенидов щелочных металлов. Ежик (Инфрачервона люмінесценція F-центрів в лужногалогідних кристалах. Єжик І. І.), Укр. фіз. ж., 1958, 3, № 1, додаток, 56—63 (укр.; рез. русск., англ.)
Исследован спектр излучения ИК-фотолюминесценции субстративно окрашенных щелочногалогидных кристаллов; изучается, затухание ИК-флуоресценции, приводится кинетич. схема, которая дает возможность объяснить механизм возникновения и затухания ИК-люминесценции. Из резюме автора

76511. Электронная структура V-центров. Кастнер, Кёнциг (The electronic structure of V-centers. Castner Theodore G., Känzig Werner), Phys. and Chem. Solids, 1957, 3, № 3—4, 178—195 (англ.)

Кристаллы KCl, NaCl, KBr, LiF и KCl-TlCl, рентгенизованные при т-ре жидкого N₂, содержат X₂⁻-центры и V₁-центры, но не V₂- и V₃-центры. Спектры парамагнитного резонанса кристаллов KCl-TlCl (0,1 мол. %) и KCl полностью совпадают, но скорость образования Cl₂⁻-центров в KCl-TlCl в 10³ раза больше, чем в KCl. Сделан вывод, что Cl₂⁻-центр не связан с вакантными узлами и примесными ионами Tl⁺, которые служат акцепторами электронов, препятствуя их комбинации с дырками. На основании данных по парамагнитному резонансу авторы считают, что X₂⁻-центр представляет собой мол. ион, в котором дырка поделена между двумя соседними ионами галогена. X₂⁻-центр возникает в результате самолокализации дырки, обусловленной скорее образованием мол. связи,

чем поляризацией окружающей решетки. Главная полоса оптич. поглощения X_2 -центра совпадает с полосой V_1 -центра, но сила осциллятора первого меньше.

А. Хейнман

76512. Положение полос поглощения дефектных электронов в ионных решетках. Косвиг, Стасев (Die Lage der Absorptionsbanden von Störstellen-Elektronen in Ionengittern. Koswig Hans Dieter, Stasiw Ostap. Sitzungsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Math., Phys. und Techn., 1957 (1958), № 2, 11 S., ill.) (нем.)

Обзор. Библ. 10 назв.

76513. О зависимости закона затухания послесвечения борных фосфоров, активированных флуоресценцией, от способа их изготовления. Пилипович В. А., Свешников Б. Я., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 4, 541—543

76514. Спектры термолуминесценции LiF . Гхош, Датта (Thermoluminescence spectra of LiF . Ghosh A. K., Dutta B. C.), Indian J. Phys., 1958, 32, № 1, 47—48 (англ.)

76515. Триболоминесценция в полупроводниках. Джени (Triboluminescence in semiconductors. Jenny D. A.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 12, 1515 (англ.)

76516. Некоторые действия электрических полей на люминесценцию монокристаллов ZnS . Вуде (Some effects of electric fields on the luminescence of ZnS single crystals. Woods J.), J. Electron. and Control, 1957, 3, № 5, 531—533 (англ.)

76517. Тонкая структура экситонных полос галогенидов щелочных металлов. Тигарден (Fine structure in the exciton bands of the alkali halides. Teegarden K.), Phys. Rev., 1957, 108, № 3, 660—662 (англ.)

Приведены некоторые новые данные о структуре экситонных полос спектров поглощения NaI , KI и RbI .

Из резюме автора

76518. Влияние спиновой разупорядоченности на электрическое сопротивление металлов и сплавов. Колс (Spin-disorder effects in the electrical resistivities of metals and alloys. Coles B. R.), Advances Phys., 1958, 7, № 25, 40—71 (англ.)

Обзор.

76519. Об электрических свойствах соединений со структурой арсенида никеля. Пирсон (Discussion of the electrical properties of compounds with the nickel arsenide structure. Pearson W. B.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 8, 886—891 (англ.)

76520. Электросопротивление бора. Грейнер, Гутковский (Electrical resistivity of boron. Greiner E. S., Gutowski J. A.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 11, 1364—1365 (англ.)

76521. Электропроводность плексигласа. Мьюник (Electrical conductivity of plexiglas. Munick R. J.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 11, 1302—1303 (англ.)

Изучена электропроводность плексигласа при 21—90° на постоянном токе при напряженности поля 2,6 кВ/см. Уд. электропроводность σ при 21° равна $3 \cdot 10^{-20}$ ом⁻¹ см⁻¹, величина ее резко нарастает с T -рой, достигая при 90° значений $\sigma = 4 \cdot 10^{-15}$ ом⁻¹ см⁻¹. Выражение для σ имеет вид $\sigma = \sigma_1 \exp(-W_1/kT) + \sigma_2 \exp(-W_2/kT)$, $W_1 = 1,45$, $W_2 = 2,7$ эв. При напряженности полей ≤ 10 кВ/см электропроводность не зависит от напряженности и является в основном ионной. Начиная с 10 кВ/см, электропроводность заметно увеличивается с напряженностью за счет появления добавочной электронной составляющей. А. К.

76522. Влияние метода приготовления на свойства диэлектрика $BaTiO_3$. Дрекслер (Invloed van de bereidingswijze op de eigenschappen van $BaTiO_3$ —

diëlektrica. Drexler O.), Chem. weekbl., 1958, 34, № 21, 272—277 (гол.; рез. англ.)

76523. Диэлектрические свойства кристаллов льда. I. Динамическая теория диэлектрической проницаемости. Штейнман, Гренихер. II. Кристаллы льда с внедренными примесными атомами. Штейнман (Dielektrische Eigenschaften von Eiskristallen. I. Teil Dynamische Theorie der Dielektrizitätskonstante. Steinemann Ad., Gränicar H. II. Teil Dielektrische Untersuchungen an Eiskristallen mit eingelagerten Fremdatomen. Steinemann Ad.), Helv. phys. acta, 1957, 30, № 7, 553—580; 581—610 (нем.; рез. англ.)

76524. Электрические и тепловые свойства Bi_2Te_3 . Саттертуэйт, Юр (Electrical and thermal properties of Bi_2Te_3 . Satterthwaite C. B., Ure R. W., Jr.), Phys. Rev., 1957, 108, № 5, 1164—1170 (англ.)

При 77—375°K изучены электропроводность и теплопроводность монокристаллов Bi_2Te_3 (чистота 99,999%) n - и p -типа.

В. Карков

76525. Электропроводность и термо-э.д.с. FeS_x (шпротин). Камигаичи (Electrical conductivity and thermoelectric power of FeS_x (pyrrhotite). Kamigaichi Takahiko), J. Sci. Hiroshima Univ., 1956, A19, № 3, 499—505 (англ.)

76526. Электропроводность и фотопроводимость пинацианола и ортохрома Т. Вартанян А. Т., Карнович И. А., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 3, 543—553 (рез. англ.)

76527. Сверхпроводящий переход у свинца. Пирсон, Темплтон (Superconducting transition of lead. Pearson W. B., Templeton I. M.), Phys. Rev., 1958, 109, № 4, 1094 (англ.)

76528. Фотовольтаический эффект в испаренных слоях сульфида свинца. Андрейчин, Златева (Der photovoltaische Effekt in aufgedampften Bleisulfidschichten. Andrejtschin R., Zlateva A.), Докл. Болг. АН, 1957, 10, № 4, 281—284 (нем.; рез. русск.)

Констатировано существование контактно-потенциального фотовольтаич. эффекта в испаренных слоях PbS . Электроды наносили в виде гребней; освещение было поперечным. При электродах из одного и того же металла фото-э.д.с. появляется только в отдельных случаях и имеет величину < 10 мВ. При электродах из различных металлов фото-э.д.с., равная 20—200 мВ, не зависит от направления луча света, а ее полярность определяется исключительно природой электродов.

Из резюме авторов

76529. О фотопроводимости монокристаллов CdS . Гутйар (Zur Photoleitung an CdS -Einkristallen. Gutjahr H.), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 12, 1021—1022 (нем.)

На кривой спектрального распределения фотопроводимости σ неактивированных монокристаллов CdS , отожженных в вакууме при 300°, имеется 3 слабых максимума при 4935, 5100 и 5255 Å. В результате отжига в O_2 или введения примесей Co или Au σ значительно увеличивается, а ее длинноволновая граница сдвигается от ~ 575 к 900 мμ. Активация серебром вызывает значительно меньшее расширение области фоточувствительности.

А. Хейнман

76530. Сравнительные исследования продольного и поперечного фотовольтаического эффекта в испаренном сульфиде кадмия. Наджак, Андрейчин, Балабанов, Станиславова (Vergleichende Untersuchungen des photovoltaischen Längs und Quereffekts in aufgedampftem Kadmiumsulfid. Nadjakov G., Andrejtschin R., Balabanov St., Stanislavova J.), Докл. Болг. АН, 1957, 10, № 4, 277—280 (нем.; рез. русск.)

При продольном и поперечном освещении по отношению к электродам исследованы основные характеристики фотовольтаич. эффекта испаренного CdS с равными (Al- и Au-) электродами. Показано, что в большинстве случаев фото-э.д.с. и фототок зависят от интенсивности освещения; выпрямляющее действие отсутствует.

Из резюме авторов
76531. О переходе к металлической проводимости в полупроводниках. Мотт (On the transition to metallic conduction in semiconductors. Mott N. F.), Rept Meet. Semiconduct. Phys. Soc., 1956. London, в. а., 5—13 (англ.)
См. РЖХим, 1958, 38772.

76532. Полупроводниковые свойства фталоцианинов. II. Спектральная зависимость фотопроводимости и оптическая энергия активации фталоцианинов. Вартаиян А. Т., Карпович И. А., Ж. физ. хим., 1958, 32, № 2, 274—281 (рез. англ.)
Сообщение I см. РЖХим, 1958, 42408.

76533. Тип проводимости α -Ag₂S, образующегося при взаимодействии S с Ag. Дерень, Хабер, Мроец, Вербер (Leitfähigkeitstyp des während der Schwefelung von Silber entstandenen α -Ag₂S. Dereň J., Haber J., Mrowiec S., Werber T.), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 7, 161 (нем.)

76534. Химическая связь в полупроводниковом триантимониде кобальта. Дудкин Л. Д., Ж. техн. физ., 1958, 28, № 2, 240—244

Исходя из представлений о преимущественно ковалентном характере связей между атомами в электронных полупроводниках, автор дает примерную картину хим. взаимодействия в соединении CoSb₃ (ε-фаза). Рассмотрены 2 возможные схемы электронно-валентных состояний атомов в молекуле CoSb₃, позволяющие объяснить характер электропроводности сплавов ε-фазы.

В. Калинин
76535. Междоузельный Zn в ZnO. Томас (Interstitial zinc in zinc oxide. Thomas D. G.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 3, № 3-4, 229—237 (англ.)

Междоузельные донорные атомы Zn вводились в монокристаллы ZnO (I) путем прогрева в насыщ. парах Zn при 400—750° и быстрого охлаждения до 20°. Избыточная проводимость σ таких образцов при 20°, обусловленная ионизацией $Zn_i \rightarrow Zn_i^+ + e$, совпадает с образцов I, измеренной непосредственно при 400—750° в насыщ. парах Zn. Сделан вывод, что при быстром охлаждении атомы Zn действительно «замораживаются», что они нацело ионизованы уже при 20° и что вплоть до 750° р-ция $Zn_i \rightarrow Zn_i^+ + e$ не идет. Энергия ионизации Zn равна 0,05 эв. Показано, что растворимость Zn_i в I из насыщ. паров Zn равна $n = 3,4 \cdot 10^{20} \exp(-0,65 \text{ eV}/kT)$ атом см⁻³. Методом измерения σ при диффузии Zn_i из кристалла I найдена температурная зависимость коэф. диффузии D_i атомов Zn_i при 180—350°: $2D_i = 5,3 \cdot 10^{-4} \exp(-0,55 \text{ eV}/kT)$. Вычислена параболич. константа скорости и ее зависимость от т-ры для процесса роста слоя I на Zn; результаты хорошо согласуются с опытом. Из аналогичных для D_i Zn_i в I и Li_i в Ge и Si сделан вывод, что в парах Zn в решетке I образуются атомы Zn_i, а не вакантные О-узлы. В обычной I, не «замороженной» из насыщ. пара Zn, почти не содержится Zn_i и ее σ обусловлена донорными и акцепторными примесями.

А. Хейнман
76536. Изменение фотопроводимости и полупроводниковых свойств ароматических углеводородов при плавлении. Коммандер, Коринек, Шнейдер (The change of photoconduction and semiconduction in aromatic hydrocarbons on melting. Kommandeur J., Korinek G. J., Schneider W. G.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 3, 543—547 (англ.)

Исследованы фототок и темновой ток нафталина и дифенила. У обоих в-в токи резко возрастают при плавлении; для каждого в-ва оба тока возрастают приблизительно на одинаковую величину. Авторы приходят к выводу, что в обоих случаях увеличение проводимости связано главным образом с увеличением числа носителей. Подчеркивается, что упорядоченное расположение молекул не является необходимым условием фотопроводимости.

В. Цукерман

76537. О полупроводниковых свойствах синтетических кристаллов герценбергита (SnS). Гобрехт, Барчат (Über die Halbleitereigenschaften von synthetischen Herzenbergit-(SnS)-Kristallen. Cobrecht H., Bartschat A.), Z. Phys., 1957, 149, № 4, 511—522 (нем.)

Исследуются оптич. и фотоэлектрич. свойства образцов SnS в виде синтетич. монокристаллов, тонких, напыленных в вакууме слоев и прессованного порошка. Монокристаллы толщиной 0,4 мм хорошо пропускают свет в области $\lambda > 1,1 \mu$. При $\lambda < 1,1 \mu$ поглощение резко возрастает. Значение энергии активации, соответствующее длинноволновой границе поглощения, 1,25 эв. Обнаружена и измерена оптич. анизотропия поглощения для линейно поляризованного света, когда электр. вектор расположен вдоль или перпендикулярно оси с ромбич. кристалла SnS. Монокристаллы SnS в контакте с Pt-острием обладают значительным выпрямляющим действием; пропускное направление соответствует отрицательному потенциалу на Pt. Фотопроводимость тонких напыленных слоев появляется при $\lambda 0,98 \mu$ и монотонно возрастает в сторону более коротких длин волн, не обнаруживая ни максимума, ни насыщения вплоть до $\lambda 0,75 \mu$. При охлаждении образцов длинноволновая граница фотопроводимости сдвигается в сторону больших длин волн и при т-ре жидкого кислорода соответствует 1,1 μ . При вынесении слоев SnS на воздух наблюдается необратимое увеличение их проводимости.

П. Коноров

76538. Электронная структура полупроводящих селена и теллура. Гашпар (Electronic structure of semi-conducting selenium and tellurium. Gaspar R.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1957, 7, № 3, 280—341 (англ.; рез. русск.)

Качественно обсуждаются вид волновых функций и характер связи в двухатомных молекулах типа O₂ элементов VIb группы периодической системы. Составлены межатомные расстояния и энергии диссоциации и сублимации для молекул и кристаллов этих в-в. Найдены волновые функции, гибридные из s-, p- и d-орбит, преобразующиеся согласно неприводимым представлениям группы симметрии C_{2v} полупроводящих Se и Te. Обсуждается характер электронных зон и дается схема зон в зависимости от межатомного расстояния. Как зона проводимости, так и валентная зона представляет собой наложение двух зон. Подвижности носителей тока в каждой паре перекрывающихся зон должны сильно различаться.

К. Толпыго

76539. Аномалия ширины энергетической щели в сульфо- и селенотеллуридах цинка при изменении состава. Ларак, Шрейдер, Стоккер (Anomalous variation of band gap with composition in zinc sulfo- and seleno-tellurides. Larach S., Shrader R. E., Stocker C. F.), Phys. Rev., 1957, 108, № 3, 587—589 (англ.)

Вычислены изменения ширины энергетич. щели g в твердых бинарных р-рах ZnS—ZnSe, ZnS—ZnTe и ZnSe—ZnTe при варьировании их состава. Показано, что в ZnS—ZnSe g монотонно падает с увеличением содержания ZnSe; в ZnSe—ZnTe g имеет минимум при

содержании ZnTe 63%; в ZnS—ZnTe g проходит через минимум при $\sim 70\%$ ZnTe.

В. Трубицын
76540. К температурной зависимости энергетической щели в зонной модели твердого тела. Шёнхофер (Zur Temperaturabhängigkeit der Energielücke im Bändermodell des Festkörpers. Schönhofer Alfred), Z. Phys., 1958, 150, № 1, 67—73 (нем.)

Из опыта известно, что в полупроводниках и изоляторах величина энергетич. щели ΔE линейно зависит от t -ры: $\Delta E = \Delta E^0 - \beta T$, где $\beta \approx 10^{-4}$ эв/°К. Показано, что для одномерной модели кристалла такая зависимость получается теоретически, если учесть взаимодействие электронов с тепловыми колебаниями линейной цепочки. При разумных значениях параметров линейной цепочки рассчитанная величина коэф. β одного порядка с наблюдаемой на опыте. В. Жарков
76541. Выпрямительное действие кристаллов хлористого натрия. Часар (Rectifying effects of sodium chloride crystals. Császár S.), Nature, 1958, 181, № 4616, 1158 (англ.)

76542. Действие влаги на диэлектрические свойства твердых частиц, диспергированных в жидком парафине. Готохи, Ханан, Коидзуми (Influence of moisture upon the dielectric properties of solid powders dispersed in liquid paraffin. Gotohi Rempei, Hanai Tetsuya, Koizumi Naokazu), Nature, 1958, 181, № 4606, 406—407 (англ.)

76543. Аномальная дисперсия диэлектрической проницаемости в полевых шпатах. Иоффе В. А., Хвостенко Г. И., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 4, 709—712

76544. Магнитная восприимчивость и электрическое сопротивление некоторых силицидов переходных металлов. Робинс (The magnetic susceptibility and electrical resistivity of some transition metal silicides. Robins D. A.), Philos. Mag., 1958, 3, № 28, 313—327 (англ.)

Получены силициды переходных металлов побочных подгрупп IV, V и VI групп и измерены магнитная восприимчивость при комнатной t -ре и 500°, электрич. сопротивление и температурный коэф. сопротивления в интервале 20—120°. Полученные данные указывают, что в силицидах переходных металлов связь имеет существенно металлич. характер. Резюме автора

76545. Поверхностный парамагнетизм германиевых пленок. Сандлер (Surface paramagnetism of germanium films. Sandler Y. L.), Phys. Rev., 1957, 108, № 6, 1642 (англ.)

Исследована орто-пара-конверсия водорода при его адсорбции тонкими пленками Ge. Пленки получены путем напыления в атмосфере He с Ge-электродов на стенки стеклянного сосуда, помещенного в ванну с жидким азотом. При 77° К обнаружена конверсия, физ. природа которой заключается в опрокидывании магнитных спинов. Это явление может быть объяснено влиянием имеющихся у поверхностных атомов Ge-пленок неспаренных электронов, т. е. поверхностным парамагнетизмом. По грубой оценке, имеется приблизительно по одному некомпенсированному спину на каждый поверхностный атом Ge. Автор отмечает, однако, что эффект орто-пара-конверсии водорода не является однозначным показателем парамагнетизма поверхности Ge-пленок, так как, напр., неспаренные спины в плоскости (111) Ge могут быть расположены столь далеко друг от друга, что даже при наличии антиферромагнитного упорядочения двух соседних спинов неоднородное поле между ними может вызвать конверсию того же порядка, как и наблюдавшаяся.

А. Пахомов
76546. Магнитные исследования хрома и смешанных кристаллов хрома с другими переходными элементами. Лингельбах (Magnetische Untersuchungen

an Chrom und Chrom-Mischkristallen. Lingelbach Rudolf), Z. phys. Chem (BRD), 1958, 14, № 1-2, 1—31 (нем.)

Проведены измерения магнитной восприимчивости χ очищенных от O и N образцов хрома в области 68—805° К. Установлено, что: 1) в противовес предшествующим измерениям (McGuire T. R., Kriessmann C. J., Phys. Rev., 1952, 85, 452), в области низких t -р отсутствуют заметные отрицательные значения $d\chi/dT$; 2) мол. восприимчивость Cr при 293° К равна $165 \cdot 10^{-4}$; 3) вблизи 310° К на кривой $\chi = \chi(T)$ обнаруживается заметный перегиб, который связан с другими, наблюдающимися при этой t -ре аномалиями модуля упругости, параметра решетки, электросопротивления, коэф. термич. расширения. Исследованы магнитные свойства двойных и тройных смешанных кристаллов Cr с V, Mn, Fe и Co в области 66—293° К. Показано, что добавки некоторого кол-ва атомов указанных элементов в решетку Cr приводят к изменению χ Cr вследствие перехода части электронов легирующихся атомов в d -зону Cr. Результаты измерений оценивались с точки зрения простой модели магнетизма коллективизированных электронов (Stoner E. C., Proc. Roy. Soc., 1956, A154, 656). Выяснилось однако, что только в случае двойных сплавов Cr с V зависимость χ от t -ры и конц-ии свободных электронов может быть объяснена с точки зрения этой модели. Данные, полученные при измерениях на других сплавах, интерпретируются с помощью модели, предложенной Бадером (РЖХим, 1955, 15868). Проведены измерения χ смешанных кристаллов Cr с Al в области 66—293° К. Установлено, что добавки Al в решетку Cr меняют χ в основном благодаря эффекту магнитного разбавления, так как заметного перехода электронов из атомов Al в d -зону Cr, по-видимому, нет.

А. Пахомов

76547. Некоторые магнитные и кристаллографические свойства системы $\text{Li}^{(+)}\text{Ni}_{1-2x}^{(2+)}\text{Ni}_x^{(3+)}\text{O}$. Гудинаф, Уиккем, Крофт (Some magnetic and crystallographic properties of the system $\text{Li}^{(+)}\text{Ni}_{1-2x}^{(2+)}\text{Ni}_x^{(3+)}\text{O}$. Goodenough J. B., Wickham D. G., Croft W. J.), Phys. and Chem. Solids, 1958, 5, № 1-2, 107—116 (англ.)

На образцах системы $\text{Li}^{(+)}\text{Ni}_{1-2x}^{(2+)}\text{Ni}_x^{(3+)}\text{O}$ с параметром x , изменяющимся непрерывно в пределах $0 \leq x \leq 0,5$, проведен ряд кристаллографич. и магнитных измерений. Анализ рентгенограмм показал, что при значениях $0 \leq x \leq 0,3$ образцы имеют структуру типа каменной соли и с возрастанием параметра x параметр a медленно убывает. При $x = 0,325$ на рентгенограмме возникают добавочные линии, которые указывают на удвоение размера параметра решетки и возникновение псевдокуб. структуры, состоящей из восьми октаэдов. Дальнейшее увеличение x до 0,5 ведет к возникновению ромбоэдрич. структуры типа структуры CsCl_2 , относящейся к ф. гр. $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$; параметры решетки в этом случае: a 2,878, c 14,19 А. Анионы кислорода образуют несколько искаженную плотную куб. упаковку, а катионы Ni и Li располагаются в октаэдрич. междоузлиях, образующих чередующиеся плоские слои, перпендикулярные пространственной оси деформированного куба, которая является в этом случае гексагон. осью с ромбоэдра. При изменении x от 0,388, когда начинается ромбоэдрич. искажение куба, до $x = 0,483$ ромбоэдрич. угол меняется от 33° 28' до 33° 22'. Магнитные измерения показали, что при $x \leq 0,3$ соединения $\text{Li}^{(+)}\text{Ni}_{1-2x}^{(2+)}\text{Ni}_x^{(3+)}\text{O}$ являются антиферромагнитными, а при $0,3 < x < 0,5$ — ферримагнитными. Максим. ферримагнитная t -ра Кюри 241° К

обнаружена при $x = 0,41$. Указанные магнитные свойства авторы объясняют частичным упорядочением ионов Li и Ni в чередующихся плоскостях (111) таким образом, что спиновые моменты различных плоскостей находятся друг с другом в антиферромагнитной связи, а моменты внутри плоскости в зависимости от числа немагнитных ближайших соседей либо образуют друг с другом ферромагнитную связь, либо не связаны друг с другом, как в парамагнетиках. С точки зрения упорядочения ионов рассмотрены также магнитные свойства соединения $\text{Cu}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}$ со структурой типа каменной соли и дано объяснение отсутствию в нем ферромагнетизма. А. Пахомов

76548. Коллективный парамагнетизм и объемно намагниченные аэрозоли. Кнапвост (Kollektivpara-magnetismus und Volumen magnetisierter Aerosole. Knapwost A.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 10, 1328—1334 (нем.).

До последнего времени были известны 2 метода эксперим. определения миним. размера частиц ферромагнитных в-в, при которых в них возникает спонтанная намагниченность: 1) рентгенографич. измерение размеров частиц в ферромагнитных аэрозолях (Haul R., Schoop Th., Z. Elektrochem., 1939, 45, 663) и 2) определение толщины слоев, в которых возникает резко выраженный эффект Фарадея (König H., Naturwissenschaften, 1946, 33, 71). Автор предлагает магнетохим. метод определения средней величины доменов, основанный на применении теории Ланжевена к совокупности таких частиц, которые уже обладают спонтанной намагниченностью, но не имеют еще блоховских границ, т. е. являются однодоменными. Автор называет парамагнетизм такого рода, когда роль отдельных атомных моментов играют суммарные моменты спонтанно намагниченных малых объемов, коллективным парамагнетизмом. В качестве аргумента функции Ланжевена в этом случае вместо $\mu H/kT$ можно использовать выражение IvH/kT , где I — спонтанная намагниченность частицы с объемом v , а произведение $I \cdot v$ заменяет собой атомный магнитный момент μ обычного парамагнетика. Объем спонтанно намагниченной частицы можно определить тогда из закона Кюри для уд. восприимчивости $\chi = I^2 v / 3qkT$, где q — плотность ферромагнитного в-ва, измеряя χ и I . Совокупностями частиц, которые обладают коллективным парамагнетизмом, являются аэрозоли. Автор применил разработанный им метод к определению предельных размеров областей спонтанной намагниченности в случае аэрозоля $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, исследованного ранее рентгенографиче-ски. Результаты находятся в хорошем согласии с рентгенографич. данными. А. Пахомов

76549. Сужение линий при двойном ядерном магнитном резонансе в твердых телах. Сайто (Narrowing effect in nuclear magnetic double resonance in solids. Saito Yushiro), J. Phys. Soc. Japan, 1958, 13, № 1, 72—78 (англ.).

Изучена ширина линии ΔH магнитного резонанса на ядрах элемента А в кристаллах типа АВ в зависимости от напряженности насыщающего резонанс ядер В переменного поля. Исследованы кристаллы TlF ($A = \text{F}^{19}$, $B = \text{Tl}^{205}$ или $A = \text{Tl}^{205}$, $B = \text{F}^{19}$) и TlBr ($A = \text{Br}^{81,79}$, $B = \text{Tl}^{205,203}$). Установлено значительное сужение линий от ядер А, когда резонансное для ядер В поле H_2 становится значительным; так, при резонансе на ядрах F^{19} в TlF $\Delta H \approx 3,7$ э, когда поле H_2 отсутствует, и $\Delta H \approx 1$ э при $H_2 \approx 6$ э. Когда частота поля H_2 сильно отличается от резонансной для ядер В частоты, сужение не обнаруживается. Очевидно, наблюдаемое сужение вызвано тем, что при насыщении резонанса ядер В создаваемое ими на ядрах А поле усредняется до нуля. Это предположение подтверждается и вычислениями. Так, в TlF вклад во 2-й момент (ВМ) резонансной линии на ядрах

Tl^{205} от моментов ядер F^{19} равен 2,13, от моментов ядер Tl^{205} 0,31, от моментов ядер Tl^{203} 0,06 э²; общий ВМ линии равен 2,50 э² по сравнению с наблюдаемым в отсутствие поля H_2 ВМ 3,1 э². В то же время при насыщении резонанса ядер F^{19} ВМ линии ядер Tl^{205} равен 0,3 э², т. е. вклад ядер F^{19} исчезает, остаются вклады от ядер Tl^{203} и Tl^{205} , равные 0,4 э². В кристаллах TlBr наблюдаемая ширина линии гораздо больше диполь-дипольной ширины; ожидаемый, при учете дипольных взаимодействий, ВМ линии равен 0,42 и 0,43 э² для резонансных линий ядер Br^{81} и Br^{79} соответственно, тогда как наблюдаемый ВМ линий ядер Br равен 10,2 э². При насыщении резонанса ядер Tl^{205} и Tl^{203} ВМ линии уменьшается до 3,7 э² (7,4 э²). Аномально большое значение ВМ линии в TlBr объяснено путем учета частично ковалентного характера связей; при наличии ковалентной связи атомов А и В через s- и p-электроны между их ядрами возникает непрямая спин-спиновая связь и связь псевдодипольного характера; это дает добавочный вклад в ширину линии и ее ВМ. Чтобы объяснить наблюдаемый результат, нужно допустить 33% ковалентности связи $\text{Tl}-\text{Br}$, что, однако, заметно больше степени ковалентности, определенной из измерений хим. смещения линий. Обсуждены возможные причины расхождения. К. Валиев

76550. Ядерный магнитный резонанс и реакции твердых веществ. Какнути Йосинобу, Какаку, 1958, янв., прилож. № 4, 12—17 (японск.).

Обзор. Библ. 15 назв. В. Ш. 76551. Применение теории Больцмана к циклотронному резонансному поглощению в случае неидеальных кристаллов. Ота, Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 3, 374—394 (японск.).

76552. Проблема спинового упорядочения в MnO и аналогичных антиферромагнетиках. Кеффер, О'Салливан (Problem of spin arrangements in MnO and similar antiferromagnets. Keffer F., O'Sullivan W.), Phys. Rev., 1957, 108, № 3, 637—644 (англ.).

Опыты по дифракции нейтронов (Shull и др., Phys. Rev., 1951, 83, 333) показывают, что упорядочение спинов в MnO является упорядочением 2-го рода, т. е. главную роль в нем играют взаимодействия спинов не со спинами ближайших соседних ионов, а со спинами ионов, следующих за ближайшими. Однако проблема ориентации спинов по отношению к кристаллографич. осям до сих пор экспериментально не решена ввиду невозможности получения достаточно хороших монокристаллов MnO . Авторы пытаются решить проблему теоретически. С этой целью они проводят вычисление энергии магнитного дипольного взаимодействия при упорядочении 2-го рода в решетке антиферромагнетика, состоящей из четырех куб. гранецентр. подрешеток, магнитные моменты которых ориентированы произвольно по отношению друг к другу. Аналогичный расчет производится и для случая так называемого антиферромагнитного упорядочения 3-го рода. Результаты расчетов сравниваются с результатами вычислений структурного фактора для рассеяния нейтронов от порошкообразного образца MnO и при этом обнаруживается, что зависимость энергии дипольного взаимодействия и структурного фактора от направляющих косинусов намагниченностей подрешеток является одинаковой лишь в случае антиферромагнитного упорядочения 2-го рода. Далее устанавливается, что минимуму энергии дипольного магнитного взаимодействия соответствует расположение спинов в плоскости (111). Однако выясняется, что учета одной только энергии дипольного взаимодействия недостаточно для выяснения преимущественных направлений намагниченности. В связи с этим производится оценка добавочной энергии анизотро-

нии, возникающей благодаря искажению симметрии решетки при переходе через точку Нееля, спин-орбитальному взаимодействию и наличию неклассич. части дипольного взаимодействия. Эта энергия может рассматриваться как возмущение высшего порядка и определяет преимущественные направления намагниченности в плоскости (111). На основе указанных расчетов авторы предлагают модель спинового упорядочения в MnO , согласно которой все спины параллельны плоскостям (111) и в этих плоскостях имеются определенные направления легкого намагничивания. Для указанной модели проводятся вычисления зависимости магнитной восприимчивости поликристаллич. образца MnO от поля и развивается теория антиферромагнитного резонансного поглощения. А. Пахомов

76553. Удельная теплоемкость ферромагнитных веществ выше точки Кюри. Дом, Сайкс (Specific heat of a ferromagnetic substance above the Curie point. Domb C., Sykes M. F.), Phys. Rev., 1957, 108, № 6, 1415—1416 (англ.)

Поскольку не имеется точного теоретич. расчета физ. свойств трехмерной модели ферромагнетика Изинга, то лучшим способом изучения этих свойств является разложение в ряд суммы состояний в предельных случаях низких и высоких т-р. В последнем случае можно получить разложение величины уд. теплоемкости по степеням $(1/T)$, где T — абс. т-ра, причем все члены этого разложения являются положительными. Авторы вычислили соответствующие разложения для двух типов решеток: куб. гранецентр. $C_v/R = 0,06257K^2(1 + 0,8169K + 0,6778K^2 + 0,5680K^3 + 0,4818K^4 + 0,4190K^5 + 0,3725K^6 + 0,3364K^7)$ (1) и треугольной двумерной $C_v/R = 0,2263K^2(1 + 1,0986K + 0,8298K^2 + 0,5525K^3 + 0,4021K^4 + 0,3384K^5 + 0,2971K^6 + 0,2614K^7)$ (2), где $K = T_K/T$, а T_K — т-ра Кюри. Члены в разложениях (1) и (2), находящиеся вне скобок, определяют абс. значение точек, лежащих на кривой температурной зависимости уд. теплоемкости выше точки Кюри, а члены, находящиеся в скобках, — форму этой части кривой. Из (1) и (2) видно, что значения уд. теплоемкости выше точки Кюри намного меньше в случае куб. гранецентр. решетки, чем в случае тригональной. Проведя аналогичные расчеты для гейзенберговской модели ферромагнетика с куб. гранецентр. решеткой, авторы получили ф-лу: $C_v/R = 0,2588K^2(1 + 0,7194K + 0,07188K^2 - 0,08044K^3 + 0,07750K^4)$, из сравнения которой с ф-лой (1) видно, что значения C_v выше точки Кюри в этом случае больше, но зато кривая зависимости C_v от T имеет вблизи T_K более пологую форму.

А. Пахомов

76554. О теории магнитной релаксации Блоха. Такака Мотоюки, Касивакура Масахиро, Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 6, 840—853 (японск.)

76555. Твердые растворы ферромагнитных и антиферромагнитных соединений со структурой NiAs. Лотгеринг, Гортер (Solid solutions between ferromagnetic and antiferromagnetic compounds with NiAs structure. Lotgering F. K., Gorter E. W.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 3, № 3-4, 238—249 (англ.)

Многие бинарные соединения переходных металлов типа MX , где $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ и $X = S, Se, Te, As$ и Sb , имеют структуру типа $NiAs$ или близкую к ней. Некоторые из этих соединений (напр., $CrS, FeS, MnTe$ и $CrSb$) — антиферромагнетики, некоторые (напр., $CrTe, MnAs$ и $MnSb$) — ферромагнетики. Авторы исследовали, существуют ли непрерывные серии смешанных кристаллов перечисленных выше ферромагнитных и антиферромагнитных бинарных соединений, и если существуют, то каковы их магнитные

свойства. Установлено, что можно получить серии твердых р-ров вида $CrTe_{1-x}Se_x$, $Mn_{1-x}Cr_xSb$ и $CrTe_{1-x}Sb$. В соединениях $Cr_{1-x}Mn_xTe$ обнаружены интервал смешимости, т. е. твердые р-ры являются однофазными со структурой типа $NiAs$ только при $x \leq 0,35$. Измерения намагниченности насыщения σ проведены в интервале т-р от $20^\circ K$ до т-р Кюри соответствующих соединений, а измерения магнитной восприимчивости χ — начиная от т-р Кюри до $850-1100^\circ K$. Результаты измерений σ и χ для системы $CrTe_{1-x}Se_x$ в общем совпадают с полученными ранее. В системах $Mn_{1-x}Cr_xSb$ и $CrTe_{1-x}Sb$ т-ры Кюри и Нееля убывают с возрастанием x . Среди соединений $Mn_{1-x}Cr_xSb$ встречается такое ($x = 0,75$), у которого т-ра Нееля выше т-ры Кюри. Значения σ убывают с возрастанием x у $Mn_{1-x}Cr_xSb$ и $CrTe_{1-x}Sb$, однако это убывание идет по-разному. Магнитные свойства могут быть объяснены, если допустить, что доминирующим обменным взаимодействием в указанных соединениях является не прямой обмен $M-M$, а сверхобменное взаимодействие $M-X$, соответствующее наибольшему из трех углов $M-X-M$ между ближайшими соседями $M-X$. Эти взаимодействия следует предполагать сильными и положительными для конфигураций $Mn-Sb-Mn$ и $Cr-Te-Cr$, сильными и отрицательными для конфигураций $Cr-Sb-Cr$ и слабыми и отрицательными для конфигураций $Mn-Sb-Cr$. А. Пахомов

76556. Динамическая поляризация ядер кремния-29 в кремнии. Абрагам, Комбриссон, Соломон (Polarisation dynamique des noyaux du silicium 29 dans le silicium. Abragam Anatole, Combrison Jean, Solomon Itonel), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 7, 1035—1037 (франц.)

В n -кремнии с примесью фосфора ($\sim 5 \cdot 10^{18}$ атом/см³), представлявшем собой взвешенные в парафине зерна диам. 100 μ , производилась поляризация ядер Si^{29} путем насыщения электронного резонанса. При $77^\circ K$ релаксация ядер происходит через взаимодействие с электронами проводимости; поэтому время релаксации ядерных спинов сравнительно велико, что позволило произвести сначала насыщение электронного резонанса (на частоте 9200 $M\mu$ в поле 3300 э), а затем, перенеся образец в ядерный спектроскоп (с частотой 2,8 $M\mu$), наблюдать сигнал ядерного резонанса от ядер Si^{29} . Величина сигнала от поляризованного образца оказалась в 100 раз больше, чем от неполяризованного, причем сигналы имеют противоположные знаки. Т-ра спин-системы ядер Si^{29} в поле 3300 э после насыщения электронного резонанса отрицательна и равна $-77^\circ K$; в поле 0,4 э (во время перенесения образца в ядерный спектроскоп) т-ра спин-системы равнялась -10^{-4} град K . К. Валиев

76557. Приготовление поликристаллических ферромагнитных материалов типа граната для применения в микроволновой технике. Вулф, Родриг (Preparation of polycrystalline ferrimagnetic garnet materials for microwave applications. Wolf W. P., Rodrigue G. P.), J. Appl. Phys., 1958, 29, № 1, 105—108 (англ.)

Описан простой хим. метод приготовления поликристаллич. магнитных материалов высокой плотности (типа граната) для применения в микроволновой технике. Материалы имеют хим. ф-лу $3M_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, где M — редкоземельные элементы от Sm до Lu или Y . Показано, что небольшой недостаток Fe приводит к значительному увеличению диэлектрич. потерь. Тангенсы углов потерь для образцов стехиометрич. состава $\sim 0,002$ на частоте 20 $M\mu$. Для нескольких образцов иттриевого граната исследовано влияние пористости материала на ширину линии ферромагнитного резонанса и найдено, что наблюдаемое изменение может

быть почти полностью рассчитано с помощью теории Шлемана расширения линии от пористости.

76558. Образование дислокаций при дендритном росте. Форти, Гибсон (The origin of dislocations in dendritic growth. Forty A. J., Gibson J. G.), *Acta Metallurgica*, 1958, 6, № 2, 137—139 (англ.).

Описаны опыты, поставленные для выяснения механизма образования дислокаций при дендритной кристаллизации. Наблюдался рост дендритов при затвердевании расплава соли (NaCl , KCl и их смесей). Отмечается, что препараты, получающиеся в результате дендритной кристаллизации, обычно содержат большое число прямоугольных ямок или дырок, лежащих рядами вдоль границ соседних ветвей дендрита. Это согласуется с существующими представлениями о небольшой взаимной разориентации соседних ветвей дендрита и образовании между ними малоугловой границы, составленной рядами дислокаций. По плотности ямок угловая дезориентация ветвей определена в $1/3^\circ$. В условиях травления (в присутствии влажного воздуха) наблюдалось тангенциальное разрастание ямок.

Н. Глики

76559. Наблюдение винтовых дислокаций в кристаллах хлористого серебра. Джонс, Митчелл (Observations on helical dislocations in crystals of silver chloride. Jones D. A., Mitchell J. W.), *Philos. Mag.*, 1958, 3, № 25, 1—7 (англ.).

Монокристаллы AgCl получались в виде тонких пластинок; спец. методом в верхний слой (20 μ) кристалла вводились стеклянные шарики диам. 0,5—5 μ . После охлаждения до комнатной т-ры кристаллы отжигались 8 час. в атмосфере Cl_2 при 370° , что должно было значительно снизить плотность дислокаций в кристалле с гранью (001) и облегчить исследование призматич. дислокаций, возникших вблизи сферич. включений. Декорирование дислокаций проводилось путем облучения кристаллов ртутной лампой (250 вт) на расстоянии 10 см в течение 2—3 мин. Дислокационные витки обнаружены вблизи включений стекла; они имеют конфигурацию восьмерки и более сложную; вблизи мест с локальными напряжениями наблюдается отклонение ориентировки петель. Дается подробное описание механизма возникновения обнаруженных призматич. и винтовых дислокаций и их взаимодействия.

Н. Глики

76560. Получение монокристаллов графита при термическом разложении карбида алюминия. Фостер, Лонг, Штампф (Production of graphite single crystals by the thermal decomposition of aluminum carbide. Foster L. M., Long G., Stumpf H. C.), *Amer. Mineralogist*, 1958, 43, № 3-4, 285—296 (англ.).

Синтезированы и изучены рентгенографически и микроскопически монокристаллы графита. Кристаллы получены при термич. разложении карбида Al при 2200 — 2500° . На дифрактометре Норелко определено для них базальное расстояние по нескольким порядкам отражения; $d\ 3,3545 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ (при 25°). Лауэграммы обнаруживают симметрию 6; рефлексы показывают, что кристаллы являются сростками двух и более индивидов с общей осью с, несколько повернутых относительно друг друга. Двойникование развито слабо. Рескагон. симметрия пластинок выражена нечетко. Отчетливы фигуры роста. Авторы считают, что карбид Al является наиболее благоприятным исходным материалом для получения больших и чистых монокристаллов графита, что связывается со структурной карбида (слоистая, с чередованием слоев Al и C) и легкостью удаления из нее Al при больших т-рах.

Г. Сидоренко

76561. Кинематика роста кристаллов олова. Анастасиадис (Wachstumskinetik der Zinckristal-

le. Anastasiadis Elias. Freiburger Forschungsh., 1958, B, № 21, 91 S., ill.) (нем.).

См. РЖХим, 1958, 35375.

76562. Спиральный рост при электрокристаллизации меди. Зейтер, Фишер, Альберт (Spiralwachstum bei der Elektrokristallisation von Kupfer. Seiter Hartmut, Fischer Hellmuth, Albert Ludwig), *Naturwissenschaften*, 1958, 45, № 6, 127 (нем.).

Найдены условия воспроизводимого спирального роста грани (100) Cu при пульсирующем постоянном токе. Электролитом служил 1 н. р-р CuSO_4 в 1 н. H_2SO_4 ; электролиз проводился при 25° без перемешивания р-ра. Продолжительность импульсов 0,5—1,5 мсек.; плотность тока 10—30 мА/см^2 . Наиболее часто спирали появляются при толщине подложки 5—10 $\mu\text{м}$. Отмечается, что наибольшее кол-во примеси (0,1 ммоль/л $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$) препятствует спиральному росту.

Н. Глики

76563. Ориентация кристаллов в пластинах льда. Пере, Паундер (Crystal orientation in ice sheets. Perey F. G. J., Pounder E. R.), *Canad. J. Phys.*, 1958, 36, № 4, 494—502 (англ.).

Изучены размер и кристаллографич. ориентация зерен льда, образующихся при кристаллизации воды. Образцы получены в спец. камере при -30° и исследованы при -15° ; в скрещенных николях определены азимутальный и полярный углы оси с. Отмечено изменение ориентировки кристаллов в направлении от поверхности (вертикальная ориентировка) в глубь пластины (горизонтальная ориентировка). Подробно рассмотрен механизм роста зерен и отмечено влияние анизотропии скоростей роста на изменение кристаллографич. ориентировки зерен. Однако преимущественный рост кристалла льда в плоскости, перпендикулярной оптич. оси, способствующий ускоренному росту зерна с наклоном ориентированной оптич. осью, имеет место лишь при одномерном охлаждении — при отсутствии конвекционных потоков.

Н. Глики

76564. Исследование слоисто-спирального роста кристаллов β -метилнафталина, растущих из раствора в этиловом спирте. Козловский М. И., Леммлейн Г. Г., *Кристаллография*, 1958, 3, № 3, 351—357. Исследовались кристаллы β -метилнафталина, растущие из р-ра в этиловом спирте. Определены скорости нарастания слоев на грани (001) в зависимости от толщины слоя и от пересыщения р-ра. Исследована зависимость расстояния между витками спирали от пересыщения.

Резюме авторов

76565 К. Введение в геометрическую и физическую кристаллографию и ее рабочие методы. Изд. 3-е, расшир. Рац, Терч (Einführung in die geometrische und physikalische Kristallographie und deren Arbeitsmethoden. 3. wesentl. erw. Aufl. Raaz Franz, Tertsch Hermann. Wien, Springer, 1958, XII, 367 S., ill., 288.—Sch.) (нем.).

76566 Д. Экспериментальное исследование роста кристаллов из растворов в свете теории дислокаций. Козловский М. И. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., МГУ, М., 1958

76567 Д. Исследование фотоэлектретного состояния в некоторых монокристаллах и явления электрофотографии на фотоэлектретах. Фридкин В. М. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ин-т кристаллогр. АН СССР, М., 1958

См. также: Рентгеногр. исслед. 76271, 76658, 76666, 76929. Фазовые превращения, полиморфизм 76637—76640, 76642; 30187Бх. Термодинамика 76617, 76621, 76623. Магнитные св-ва 76356, 76357, 76361, 76364,

76365, 76370, 76371, 76376. Спектры и др. оптич. св-ва 76322. Рост 76974, 78385. Кристаллохимия 76367, 76922. Природа хим. связи 76250, 76251

ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор А. Б. Алмазов

76568. Взаимодействия между неодинаковыми молекулами и свойства газовых смесей. Сривастава (Unlike molecular interactions and properties of gas mixtures. Srivastava K. P.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 543—549 (англ.)

Рассматривается эксп-6-потенциал, записываемый в форме $\Phi(r) = [\epsilon/(1-6/a)] \{ (6/a) \exp(a(1-r/r_m) - (r_m/r)^6) - \exp(-br) - C/r^6 \}$, где ϵ — глубина минимума потенциальной энергии, r_m — расстояние, соответствующее этому минимуму, a — третий параметр. Используется следующая методика нахождения параметров взаимодействия для неодинаковых молекул по известным параметрам для одинаковых молекул: 1) ϵ_{12} определяется по правилу среднего геометрического, $\epsilon_{12} = (\epsilon_{11} \cdot \epsilon_{22})^{1/2}$; 2) параметр r_m находится при решении ур-ния $a_{12}/(r_m)_{12} = (1/2)[a_{11}/(r_m)_{11} + a_{22}/(r_m)_{22}]$; 3) из ур-ния $\epsilon_{12}(r_m)_{12}^6/(1-6/a_{12}) = [\epsilon_{11}(r_m)_{11}^6 \cdot \epsilon_{22}(r_m)_{22}^6]^{1/2} / (1-6/a_{12})$ находится a_{12} . Вычисленные параметры табулированы для взаимодействия молекул H_2 , He, Ne, Ar, Kr, Xe и CH_4 друг с другом. Расчеты фактора термодиффузии, коэф. диффузии, теплопроводности и вязкости для многих смесей дали очень хорошее согласие с опытом.

В. Цукерман
76569. Высшие приближения для явлений переноса в двойных газовых смесях. III. Термодиффузия изотопов. Саксена, Мейсон (Higher approximations for the transport properties of binary gas mixtures. III. Isotopic thermal diffusion. Saxena S. C., Mason E. A.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 623—625 (англ.)

Приведенный фактор термодиффузии α_0 , связанный с фактором термодиффузии α_T соотношением: $\alpha_T = [(M_1 - M_2)/(M_1 + M_2)] \alpha_0 + \dots$ (последующие члены представляют собой степени $(M_1 - M_2)/(M_1 + M_2)$ с соответствующими множителями), табулирован как функция t -ры для потенциала эксп-6 (см. пред. реф.) с $\alpha = 12, 13, 14, 15$ и для потенциала Леннар-Джонса $n = 6$ с $n = 12$ и ∞ . Табулированы также интегралы столкновений. Таблицы могут быть использованы при расчете термодиффузии изотопов. Часть II см. РЖХим, 1958, 24042.

В. Цукерман
76570. Показатель преломления газов и использование его для расчета вириальных коэффициентов. Аштон, Халберштадт (Refractivity of gases and its use in calculating virial coefficients. Ashton H. M., Halberstadt E. S.), Proc. Roy. Soc., 1958, A245, № 1242, 373—381 (англ.)

Измерены следующие значения величин $(n-1) \cdot 10^6$ (n — показатель преломления) при 760 мм рт. ст. (в скобках указаны соответствующие t -ры в °C): этилен 658,52 (26,65); 609,57 (50,19); 609,32 (50,37); 584,17 (63,9), неопентан $1618,06 \pm 0,04$ (27,20); $1493,26 \pm 0,08$ (49,54); $1400,89 \pm 0,05$ (69,14). Если исходить из разложения: $P = (n^2 - 1) V / (n^2 + 2) = P^0 (1 + \beta/V + \gamma/V^2 + \dots)$, где β, γ, \dots — рефрактивные вириальные коэф., то $\beta = 8\pi N \alpha^2 \int_0^\infty \exp\{-\Phi(r)/kT\} r^{-4} dr$, где α — мол. поляризуемость, тогда как обычный вириальный коэф. равен $B = 2\pi N \int_0^\infty [1 - \exp(-\Phi(r)/kT)] r^2 dr$. На основе этих соображений можно связать β с B . Если взять межмолекулярный потенциал в форме: $\Phi(r) = \infty, r < \sigma$; $\Phi(r) = -u, \sigma < r < \rho\sigma$; $\Phi(r) = 0, r > \rho\sigma$, то $(n^2 -$

$-1) RT/(n^2 + 2) P = P^0 (1 - B\rho/RT)$. Это соотношение использовано для расчета B . Результаты, как правило, несколько превышают литературные эксперим. данные.

В. Цукерман
76571. Теплопроводность и химические реакции. II. Эффект скачка температуры у границы. Вальбрук (Conductibilité thermique et réactions chimiques. II. Effet de la discontinuité de température à la paroi. Waelbroeck F. G.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1957, 43, № 14, 896—880 (франц.; рез. англ.)

Выведено общее ур-ние для зависимости вращательной части теплопроводности от давления. Результаты отличаются от ур-ния, полученного в предыдущем сообщении (сообщение I, РЖХим, 1958, 42452), тем, что учитывается температурный скачок у стенки. Выводы остаются действительными до довольно низких давлений (~ 1 мм рт. ст.).

Из резюме автора
76572. Теплопроводности газов при низких давлениях. I. Одноатомные газы гелий и аргон. II. Вращательная релаксация азота и кислорода. Залбрук, Цукербродт (Thermal conductivities of gases at low pressures. I. Monatomic gases, helium and argon. II. Rotational relaxation times in hydrogen and oxygen. Waelbroeck F. G., Zuckerbrot P.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 523—524, 524—526 (англ.)

I. Методом коаксиальных цилиндров измерена теплопроводность H_2 , He, O_2 , воздуха, Ar и CO_2 . Использовались 3 аппарата с различным соотношением радиусов внешнего и внутреннего цилиндров. Результаты измерений для He (от атмосферного давления до 0,2 мм рт. ст.) и Ar (от атмосферного давления до 0,004 мм рт. ст.) описываются ур-нием: $\lambda/\lambda_\infty = 1/(1 + K/P)$, где P — давление, λ_∞ — теплопроводность, экстраполированная к бесконечному (практически — атмосферному) давлению. Величина K для различных приборов различна и, кроме того, изменяется с давлением (для одного из приборов на 5% при изменении давления между атмосферным и вакуумной областью). Коэф. accommodation для всех трех аппаратов близки и равны $\sim 0,41$ для He и $\sim 0,81$ для Ar. Приведенное выше ур-ние для теплопроводности близко к полученному теоретически (РЖХим, 1954, 21359).

II. Три аппарата, описанные в части I, использовались для измерения теплопроводности H_2 (0,02—760 мм рт. ст.) и O_2 (0,008—2500 мм рт. ст.). Кривые зависимости теплопроводности от давления существенно отличаются по форме от кривых для одноатомных газов, что связано с наличием вращательной степени свободы и с влиянием механизма передачи энергии от поступательных к вращательным степеням свободы и обратно. Показано, что результаты измерений могут быть объяснены теорией (Prigogine I., Buess K., Bull. classe Acad. roy. Belg., 1952, 38, 711; Meixner J., Z. Naturforsch., 1952, 7a, 533; РЖХим, 1954, 21359), если для всех трех аппаратов взять одинаковые коэф. вращательной и трансляционной accommodation. В. Цукерман

76573. Разнородные концентрации в случае многократной термической ионизации газа. Веис (Rovnovážne koncentrácie pri viacnásobnej termickej ionizácii plynu. Veis Stefan), Mat-fys. časop., 1958, 8, № 1, 40—51 (чешск.; рез. русск., англ.)

Предполагается, что взаимодействие ионов при больших давлениях и t -рах в газе может быть учтено потенциалом вида $\Phi_{ab} = eae_b[1 - \exp(-ar)]/r$. При больших r этот потенциал переходит в кулоновский (Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика, М., 1951; Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. ГИТТЛ, 1946). При учете такого взаимодействия ур-ние Саха принимает

уравнения (1).

$$\frac{\epsilon_{n-1}}{\epsilon_n} = p K_p^{(n)}(T) \exp \left\{ -\frac{1}{2} (Z_n^2 - Z_{n-1}^2 + 1) \times \right. \\ \left. \times \frac{e^2}{kT} \left[1 - \left(1 + \frac{4e}{\alpha kT} \sqrt{\frac{\pi p}{n} (Z_{n-1}^2 + n - 1)} \right)^{-1/2} \right] \right\} \quad (1),$$

где ϵ_n , ϵ_{n-1} , ϵ_p — соответственно равновесные концентрированные и $(n-1)$ - и n -кратно ионизованных атомов, p — давление, $K_p^{(n)}(T)$ — константа равновесия, e — заряд электрона, α — константа, $\sim 10^{-8}$, T — температура, Z_{n-1} и Z_n — целые числа, определяющиеся соотношением $n = Ze$, где e_i — заряд i -кратно ионизованного атома.

В. Цукерман

76574. Метод определения летучестей газов. Тот (Cázok fugacitásának meghatározási módjai. Tóth Sándor), Kohász. lapok, 1958, 13, № 2-3, Öntöde, 9, № 2-3, 62-64 (венг.; рез. англ.)

Описан метод расчета летучести газа на основе уравнения Ван-дер-Ваальса. Зависимость величин $(z-1)/p$ от $\alpha = (1-z)RT/p$, где $z = PV/RT$, от давления p представлена графиками. Численные расчеты выполнены для CO_2 при 1, 25, 50, 150, 200 и 500 ат и 40°.

В. Цукерман

76575. Коэффициенты сжимаемости при низких давлениях. Пфенниг, Мак-Кетта (Compressibility factors at low pressures. Pfennig H. W., McKetta John J.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 11, 309-312 (англ.)

Приведены графически коэф. сжимаемости этилена, пропилена и бутена-1 при 32-65° и 0-2 атм, полученные на основании эксперим. исследования этих газов.

С. Розеноер

76576. Физические свойства ацетилена при высоких давлениях. Кияма (Kiyama Ryō), Kōgō kakaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1958, 61, № 1, 17-21 (японск.)

Для T 0°-250° и давл. 20-120 атм табулированы теплоемкость при постоянном давлении, вязкость, активность и некоторые другие свойства ацетилена.

В. Цукерман

76577. Дисперсия ультразвука в кислороде. Коннор (Ultrasonic dispersion in oxygen. Connor James V.), J. Acoust. Soc. America, 1958, 30, № 4, 297-300 (англ.)

На стандартной аппаратуре исследовано поглощение ультразвука частоты 2 Мгц в кислороде при 40,6° вплоть до давл. 0,35 см рт. ст. Обнаруженная при низких давлениях релаксация связывается с вращательной релаксацией, соответствующей времени релаксации $21,76 \cdot 10^{-10}$ сек. Среднее число столкновений, необходимое для обмена энергией, равно 13. Полученные данные несколько расходятся с литературными.

В. Цукерман

76578. О распространении гидромагнитных волн в сжимаемой ионизованной жидкости. Таниути (On the propagation of the hydromagnetic waves in compressible ionized fluid. Taniuti Tosiya) Progr. Theoret. Phys., 1958, 19, № 1, 69-76 (англ.)

Методом характеристик рассматривается распространение гидродинамич. волн в ионизованной сжимаемой жидкости совместно со связанными с этими волнами магнитными полями. Проводимость среды считается бесконечной и не принимается во внимание токи смещения. Подробно рассмотрен случай одномерного движения ударной волны.

В. Цукерман

76579. Гидродинамика реагирующей и релаксирующей жидкости. Мазо, Мейер (Hydrodynamics of a reacting and relaxing fluid. Mazo R. M., Mayer J. E.), J. Appl. Phys., 1958, 29, № 4, 735-736 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1958, 10490) предполагался следующий метод исследования систем, не находящихся в равновесии: степени свободы системы разбиваются на классы, каждый из которых может рассматриваться как совокупность степеней свободы некоторой равновесной системы с определенной T_i . При этом для процессов, характеризующихся постоянством состава, справедливо уравнение $dT_i/dt = Q_i$ (1), где Q_i — функция локального состояния. В работе соотношение (1) анализируется на примере равновесных процессов в неравновесном идеальном газе (смеси). Показано, что для выполнимости (1) необходимо, чтобы соблюдались некоторые неравенства. Колич. оценки показывают, что (1) непригодно при процессах, протекающих со временем релаксации 1 мсек и медленнее.

В. Ц.

76580. Закон вращательного движения Крокко в применении к неоднородным материалам. У, Хейс (Crocco's vorticity law in a non-uniform material. Wu C. S., Hayes W. D.), Quart. Appl. Math., 1958, 16, № 1, 81-82 (англ.)

Рассматривается среда, обладающая следующими свойствами: не существует объемных сил, за исключением силы тяжести; отсутствуют напряжения, вызванные трением; поток стационарен; соблюдается термодинамич. квазиравновесие; непрерывны первые производные термодинамич. переменных и скорости. Выведено уравнение, описывающее вращательное движение такой среды и являющееся обобщением уравнения, полученного ранее (Сроско, ЗаММ, 1937, 17, 1-7).

76581. Объемная и сдвиговая вязкости жидкости на основе теории необратимых процессов. Херцфельд (Bulk viscosity and shear viscosity in fluids according to the theory of irreversible processes. Herzfeld Karl F.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 595-600 (англ.)

Известно, что сдвиговую и объемную вязкости жидкости можно связать с флуктуациями вириала (РЖХим, 1955, 54602). Показано, что при описании жидкости в рамках классич. механики теорема вириала остается справедливой для каждого момента, включая флуктуации, если проинтегрировать давление по всему объему. Для одноатомной жидкости объемная вязкость вычислена в зависимости от некоторого корреляционного параметра; для жидкостей с внутренними степенями свободы из общих уравнений получаются известные выражения для вязкостей. Для сдвиговой вязкости получена ф-ла: $\eta = (6RT\tau/5\nu)[1 + (1/2)(P\nu/RT)^2]$ (τ — время релаксации), при пренебрежении членом $(P\nu/RT)^2$ и замене τ на 1, совпадающая с ф-лой Эйринга.

В. Цукерман

76582. Бинарные распределения в жидкости. Кол (Liquid pair distribution. Cole G. H. A.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 5, 912-917 (англ.)

Производится вывод дифференциального уравнения для бинарной функции распределения $n^{(2)}$ классич. конденсированной системы частиц (жидкости). Предполагается, что полная потенциальная энергия системы $X(r_1, \dots, r_N)$ представляется в виде суммы парных взаимодействий $X(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N x(r_i, r_j)$, что справедливо для простых жидкостей типа аргона. Используется суперпозиционное приближение: корреляция между частями данной группы заменяется произведением корреляций частиц соответствующих подгрупп. Это позволяет установить связь между бинарными $n^{(2)}$, тернарными $n^{(3)}$ функциями и функциями распределения более высоких порядков: $n^{(3)}(r_1, r_2, r_3) = n^{(2)}(r_1, r_2) n^{(2)}(r_2, r_3) n^{(2)}(r_1, r_3)$; $n^{(4)}(r_1, r_2, r_3, r_4) = n^{(3)}(r_1, r_2, r_3) n^{(2)}(r_3, r_4) \times \times (r_1, r_4) n^{(2)}(r_2, r_4) n^{(2)}(r_3, r_4)$ и т. д., а также исключить $n^{(3)}$ и $n^{(4)}$ из исходных дифференциальных уравнений. Для

$\lambda^{(2)}$ получается дифференциальное ур-ние 2-го порядка в частных производных, имеющее тензорную форму. В случае сферич. частиц, когда потенциал взаимодействия централен, система ур-ний сводится к одному скалярному ур-нию. Преимущество полученного ур-ния 2-го порядка по сравнению с ур-ниями 1-го порядка для $\lambda^{(2)}$, полученными другими авторами, заключается в следующем: 1) ур-ние легко линеаризуется при наличии приближенных данных о $\lambda^{(2)}$; для жидкого аргона 1-м приближением может служить решение ур-ния Борна — Грина (Born M., Green H. S. A general kinetic theory of liquids. London, Cambridge Univ. Press, 1949) в суперпозиционном приближении и для точного вычисления $\lambda^{(2)}$ надо знать лишь вид $\alpha(r_1, r_2)$; для других жидкостей достаточно знать некоторые эксперим. данные, что позволяет избежать предварительного решения ур-ния Борна — Грина; 2) применение суперпозиционного приближения к ур-нию 2-го порядка приводит к меньшим погрешностям, чем при решении ур-ния Борна — Грина; 3) приближенное решение ур-ния для простых молекул не требует применения сложной вычислительной техники; становится возможным более точное исследование зависимости $\lambda^{(2)}$ от вида потенциала парного взаимодействия и от т-ры.

76583. Ослабление процессов обмена, обусловленное молекулярной ассоциацией. Метиловый спирт. Корно, Ратледж, Зиммерман (Retardation of exchange processes by molecular association: methyl alcohol. Corio P. L., Rutledge R. L., Zimmerman J. R., J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 12, 3163—3164 (англ.).

Исследовались спин-спиновые мультиплеты ядерных магнитных спектров большого разрешения в жидкостях. Добавлением агентов, образующих с исследуемым в-вом устойчивые комплексы, удалось добиться ослабления обменных процессов, достаточного для разрешения мультиплетов. В частности, исследовался спектр протонов —ОН-группы метанола, растворенного в ацетоне (25 об. % CH_3OH). Две линии мультиплета не удалось предсказать теоретически. Дополнительные эксперименты с метанолом и другими молекулами указывают на следующее: изменения конц-ии ацетона, можно изменять внутренний хим. сдвиг и сравнивать изменения тонкой структуры с теорией; в некоторых случаях молекулы, способные к обмену, и те же молекулы в комплексе с ацетоном наблюдаются одновременно, и по измерениям интенсивностей можно определять кол-во молекул в каждом состоянии; возможно изучить влияние конц-ии ацетона на скорость процессов обмена.

Н. Бескин

76584. Модель континуума для полярных жидкостей. Диэлектрическая проницаемость в сильном электрическом поле. Такахаси Акира, Буссейрон кэн-кю, 1958, 3, № 2, 184—189 (японск.).

76585. Микроволновое поглощение и молекулярная структура жидкостей XXI. Времена релаксации, вязкости и форма молекул замещенных пиридинов, хинолинов и нафталинов. Рамполла, Смит. XXII. Времена диэлектрической релаксации трех молекул, имеющих форму вытянутого эллипсоида, в растворе бензола. Питт, Смит. XXIII. Времена диэлектрической релаксации и дипольные моменты некоторых арилизоцианатов и аналогичных соединений. Джоллифф, Смит (Microwave absorption and molecular structure of liquids. XXI. Relaxation times, viscosities and molecular shapes of substituted pyridines, quinolines and naphthalenes. Rampolla Robert W., Smith Charles P. XXII. The dielectric relaxation times of three prolate ellipsoidal mole-

cules in benzene solution. Pitt Donald A., Smith Charles P. XXIII. The dielectric relaxation times and dipole moments of several aryl isocyanates and related compounds. Jolliffe Brian R., Smith Charles P., J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 1057—1061; 1061—1064; 1064—1066 (англ.).

XXI. Исследования проводились на аппаратуре, описанной в предыдущих частях (часть XX, РЖХИ, 1958, 45692), при 20, 40 и 60° и на длинах волн 1,25, 3,22 и 10,0 см и 300 м. Соотношения Онзагера для расчета дипольных моментов не дали надежных результатов в случае сильнополярных, несимметричных молекул: значения, полученные для чистых метилхинолинов и 1-нитронафталина, меньше величин, полученных путем измерений в р-рах (на 12% для 2-метилхинолина и на 22% для 4-метилхинолина). По эксперим. точкам строились кривые Кола и Кола (Cole K. S., Cole R. H., J. Chem. Phys., 1941, 9, 341) и по ним определялись крит. длина волны, параметры распределения и диэлектрич. проницаемость, экстраполированная к бесконечной частоте. Рассчитанные дипольные моменты (в D) равны: 1-метилнафталин 0,51; 2-метилнафталин 0,42; 1,2,3,4-тетрагидронафталин 0,58; 1-нитронафталин 3,31; 2-метилхинолин 1,71; 4-метилхинолин 1,96; 6-метилхинолин 1,84; 8-метилхинолин 1,58; и 2,4-диметилпиридин 2,24; 2,6-диметилпиридин 1,78 (чистые жидкости) и 1-нитронафталин 4,00 (сб-ый р-р в бензоле). Табулированы также плотности в вязкости. Изменения в направлении дипольного момента несферич. молекул, имеющих приблизительно одинаковую форму, в большей степени влияют на время релаксации, чем на вязкость. Времена релаксации и вязкости для в-в, молекулы которых несильно различаются формой и размером, приблизительно пропорциональны, так что направления дипольного момента таких молекул приблизительно одинаковы.

XXII. При т-рах 20; 40 и 60° и на длинах волн 1,25; 3,22; 10,0; 25,0 и 50,0 см исследовались антрон, флуорен и фенантренихинон, растворенные в бензоле. Времена релаксации и параметры их распределения определялись путем анализа кривых Кола и Кола по основе предположения о линейной зависимости диэлектрич. проницаемости и потерь от конц-ии растворенного полярного в-ва. Дипольные моменты (в D), вычисленные по известным ур-ниям (Halverstadt I. F., Kumler W. D., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 2988), одинаковы для т-р 20 и 40° (первые числа) и несколько завышены для 60° (вторые числа): антрон 3,63; 3,60, флуорен 3,38; 3,34, фенантренихинон 5; 36; 5,31. Во всех трех случаях векторы дипольных моментов направлены вдоль осей симметрии молекул и лежат в плоскости молекулы; на рассчитанную величину дипольного момента фенантренихинона оказал, по-видимому, влияние тот факт, что эта молекула при перориентации описывает больший объем, чем другие исследованные молекулы. Результаты хорошо согласуются с литературными данными. Табулированы размеры исследованных молекул, их моменты инерции, энергии активации и энтропии для диэлектрич. релаксации.

XXIII. Измерения проводились при тех же т-рах, что и в предыдущей части, и на длинах волн 577 м, 10,0; 3,22 и 1,25 см. Р-ритель — бензол. Измерены плотности, вязкости и показатели преломления р-ров. Дипольные моменты равны: фенилизоцианат 2,29, фенилизотиоцианат 2,85, п-толилизотиоцианат 2,68, толуол-2,4-дизотиоцианат 2,52, 1-нафтилизотиоцианат 2,32, 2-бифенилизотиоцианат 2,19, в согласии с литературными данными. Результаты указывают на то, что связь кольцо — линейная изотиоцианатная группа либо близка, либо совпадает с направлением оси этой группы. Параметры распределения почти во всех случаях малы. Времена ре-

А. A. Smith, *action times* сульфатов и R. A. Smith, *8, 80, 1057*—
аппаратура, XX, РИХХ, х волн 1,2; ра для рас резул гичных мо метилхлорид, получен для 2-метил. По экск Кола (Col 341) и по амметры рас экстраполи танные да талии 0,5; талии 0,8; 1; 4-метил тилхлорид тилхлорид и 4,00 (силь нойности в льного мо лизительно влияют на на релакса на несильн олизительно динольного одинаковы, волн 1,2; ров, флуо в безволн. делении и Кола и в моности цн и раство ты (в D), stadt I. F., 64, 2988), несколько 3,63; 3,60; 5,31. Во тентов на лежат в ичину де по-види при пере м другие по согла зированн иты инер-электрич. же т-рах, и 577 м, ны плот ров. Д-9, фениа-луол-2,4-бифенила-данными. цдо — ле-бо совпа-тры рас-мена ро-

законности закономерно связаны с длиной присоеди-
ных групп, отклоняющих форму молекулы от сфери-
В. Цукерман
76586. Номограмма для определения удельного веса
воды в интервале температур 15—50°. Действие
(Nomogram: specific gravity of water as a function
of temperature. Davis D. S.), Chem. and Process
Engng, 1957, 38, № 2, 66 (англ.)
76587. Удельный вес жидкого озона. Грибова Е. И.,
Камеицкая С. А., Пшежецкий С. Я., Ж.
неорган. химии, 1958, 3, № 4, 1061—1062
Методом, аналогичным использованному ранее
(РИХХХ, 1955, 5251), измерена плотность жидкого
озона при -183° . Среднее значение $1,575 \pm 0,003$ г/см³.
В. Цукерман
76588. К вопросу о состояниях упорядочения образ-
ца жидкого кристалла, ориентированного в магнит-
ном поле, при вращении. Липпман (Zur Frage des
Ordnungszustandes einer im Magnetfeld orientierten
Probe kristalliner Flüssigkeit bei Rotation. Lipp-
man H.), Ann. Physik, 1958, 1, № 1-3, 157—164 (нем.)
С помощью магнитного протонного резонанса иссле-
довался образец пара-азоксианизола, приводившийся
во вращение вокруг оси, перпендикулярной направле-
нию поля. Изменение формы линий в определенном
интервале угловых скоростей может быть объяснено
при учете вязкости жидкости. Правильный порядок
наблюдены крит. значения угловой скорости получается,
если предположить, что ориентационное состояние
образца изменяется скачкообразно. В. Цукерман
См. также: Термодинамика и статистич. физика
76616. Др. вопр.: прибор для измерения вязкости газов
7744; ур-ние для определения вязкости стекол 78410

РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редакторы Д. Л. Агеева, В. И. Левин, Г. А. Соколик

76589. Новый изотоп S³⁸. Нетауэй, Каретто
(New isotope, sulfur-38. Nethaway D. R., Carretto
A. A., Jr), Phys. Rev., 1958, 109, № 2, 504—508 (англ.)
Получен новый изотоп S³⁸ по р-ции Cl³⁷ (α, 3p) при
E_α = 48 Мэв. Мишень — порошкообразный NaCl. Выход
~2·10⁶ атомов S³⁸ на 1 мк-ч. Распад S³⁸ исследован непо-
средственно на образцах химически выделенной из мишени
серы и путем измерения распада химически выделенного
дочернего Cl³⁸. T_{1/2} S³⁸ 172 ± 1 мин. β-спектр состоит из
двух групп; E_β = 1,4 ± 0,1 Мэв (~95%) и E_β = 3,3 ±
± 0,2 Мэв (~5%). Излучение с E_β = 1,4 Мэв сопро-
вождается γ-переходом с E_γ = 1,88 Мэв, ведущим на
основной уровень Cl³⁸. Получены функции возбуждения
р-ции Al²⁷ (α, 3p) Mg²⁸ и Cu⁶⁵ (α, 3p) Ni⁶⁶ и сопоставлены
с функцией возбуждения р-ции Cl³⁷ (α, 3p) S³⁸.

В. Левин

76590. Период полураспада Sr⁹⁰ и выход его при
делении U²³³. Аникин М. П., Иванов Р. Н.,
Кулавадзе Г. М., Эршлер Б. В., Атомная энер-
гия, 1958, 4, № 2, 198

Изотопный состав Sr, выделенного из осколков деле-
ния U²³³, облученного реакторными нейтронами, опре-
делялся масс-спектрометрически спустя 4,25 года после
извлечения образца U из реактора. На торцовом
β-счетчике определены скорость распада Sr⁹⁰
($7,25 \pm 0,14$) · 10⁻¹⁰ распадов в 1 мин. и T_{1/2} Sr⁹⁰
20,3 ± 1,6 года. Выход изотопов Sr при делении U²³³
составляет (5,3 ± 0,3) % для Sr⁸⁸ и (5,8 ± 0,4) % для
Sr⁸⁹.

Э. Чудинов

76591. Распад Ba¹³³. Гупта, Джха, Джоши,
Мадан (On the decay of ¹³³Ba. Gupta R. K., Jha

S., Joshi M. C., Madan B. K.), Nuovo cimento,
1958, 8, № 1, 48—59 (англ.; рез. итал.)

Источник Ba¹³³ без носителя выделен из CsCl, облу-
ченного протонами с энергией 25 Мэв. Излучение Ba¹³³
исследовано при помощи сцинтилляционного спектро-
метра (с измерением совпадений) и β-спектрометра.
Обнаружен новый уровень в ядре Cs¹³³ 160 кэв. Иден-
тифицированы γ-лучи с энергиями (в кэв): 56, 79, 160,
224, 277, 302, 358, 383 и 437. Определена энергия распада
и предложена схема распада.

В. Левин

76592. Состав продуктов, образующихся при распаде
U²³⁵ под действием тепловых нейтронов. I. Сводка
ядерных данных о продуктах распада. II. Химиче-
ский состав устойчивых и радиоактивных продуктов
распада. Правиц, Рюдберг (Composition of pro-
ducts formed by thermal neutron fission of ²³⁵U. I.
Compilation of nuclear data of the fission products.
II. Chemical composition of stable and radioactive
fission products. Prawitz Jan, Rydberg Jan),
Acta chem. scand., 1958, 12, № 3, 369—376; 377—398
(англ.)

I. Полная сводка литературных данных (до июля
1957 г.) по процентам выхода, схемам распада, сече-
ниям захвата тепловых нейтронов и периодам полу-
распада продуктов деления U²³⁵ под действием тепло-
вых нейтронов. Библ. 29 назв.

II. Рассчитано и сведено в графики распределение
активностей и мол. долей продуктов деления U²³⁵ под
действием потоков тепловых нейтронов 10¹², 10¹³ и
10¹⁴ нейтрон/см² сек. Приведены данные для различных
времен облучения (до 2 лет) и для различных времен
охлаждения (от 1 дня до 15 лет). Расход U²³⁵ во вре-
мя облучения не принимался во внимание. Приведена
таблица выходов и периодов полураспада долгоживу-
щих радиоактивных продуктов деления. В. Каплан
76593. О механизме миграции изотопов радия и то-
рия. Баранов В. И., Бабешкин А. М., Забо-
ренко К. Б., Пирожков С. В., Ж. неорган. хи-
мии, 1958, 3, № 4, 1054—1059

Исследовалась выщелачиваемость изотопов Ra и Th,
первоначально введенных и получившихся в резуль-
тате радиоактивного распада в солях Ba (сульфате,
хромате и карбонате), приготовленных с примесью
Ra²²⁶ и Ra²²⁸, и в соединениях Ce (окиси и 10-водном
оксалате) с примесью Th²³², Ra²²⁴, Ra²²⁶ и Th²³² опре-
делялись эманационным методом, а Ra²²⁸ — по β-излу-
чению Ac²²⁸. Для выщелачивания использовались вода
или водн. р-ры BaCl₂, HCl, NaCl или Al(NO₃)₃. Степени
перехода в р-р (СПР) изотопов Ra²²⁶ и Ra²²⁸ во всех
случаях оказались одинаковыми. Переход в р-р про-
исходит в основном с поверхности осадка. При весьма
длительном выщелачивании (> 6 час.) СПР изотопов
Ra увеличиваются за счет процессов перекристалли-
зации. Из-за энергии отдачи СПР изотопов Ra²²⁴ оказа-
лись больше СПР других изотопов Ra. СПР тория со-
ставляли обычно небольшую величину для соединений
как изоморфных, так и неоморфных торию. Эти осо-
бенности поведения Th определяются, по-видимому,
склонностью его ионов к комплексообразованию и к
адсорбции. Полученные результаты показывают, что
при исследовании миграции изотопов Th и Ra в при-
роде следует отказаться от тезиса о преимущественном
выщелачивании тех элементов, которые не входят в
кристаллич. решетку вмещающих минералов.

В. Каплан

76594. Развитие феноменологической теории электро-
термодиффузионного метода. Барановский,
Демихович-Пигонёва (Rozszerzenie fenome-
nologicznej teorii metody elektrotromodyfuzyjnej. Ba-
ranowski Bogdan, Demichowicz-Pigo-
niowa Jadwiga), Roczn. chem., 1957, 31, № 3,
927—935 (польск.; рез. русск., англ.)

Развитие теории путем учета влияния изменения конций на распределение т-р в капилляре. Полученные результаты использованы для нового расчета коэф. Сорса для водн. р-ров сульфата Cu. В. Левин 76595. Разделение изотопов углерода термодиффузией окиси углерода. Туницкий Н. Н., Девятых Г. Г., Петров П. С., Торлин В. З., Ж. техн. физ., 1958, 28, № 4, 881—885

Изучалось разделение изотопов С методом термодиффузии в колонках с нагреваемой Pt-проволокой; в качестве рабочего газа использована СО. Эксперименты проводились на двух колонках. На колонке № 1 diam. 14,5 мм и длиной 100 см исследовано влияние т-ры (Т) проволоки на коэф. разделения (КР). С повышением Т КР увеличивается. Получена аналитич. зависимость КР от Т холодной стенки и разницы ΔT т-р проволоки и холодной стенки. На той же колонке изучена зависимость КР от давления рабочего газа, которая также выражена аналитически. Максим. значение КР отвечает давл. 433 мм рт. ст. Величина переноса редкого изотопа, вычисленная по эксперим. данным, хорошо согласуется с теорией Джонса, Ферри и Онзагера. Кинетика процесса разделения изучалась на колонке № 2 diam. 9 мм и длиной 200 см. Показано, что с увеличением диаметра колонки увеличивается влияние паразитного конвективного перемешивания, что снижает эффективность процесса разделения. Проведено сравнение двух каскадов для разделения изотопов С методом термодиффузии: каскада из колонок типа коаксиальных цилиндров, работающих на CH_4 , и каскада из колонок с нагреваемой проволокой, работающих на СО. С. Катальников

76596. Исследование разделения изотопов углерода в кислороде фракционной разгонкой окиси углерода, метана и молекулярного кислорода. Девятых Г. Г., Зорин А. Д., Николаев Н. И., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 3, 368—375

Обсуждается возможность использования СО и CH_4 для разделения изотопов С, а также СО и молекулярного О для разделения изотопов О. Измерена относительная упругость пара (УП) CO^{16} и CO^{18} , а также C^{12}O и C^{13}O в интервале т-р от нормальной точки плавления до нормальной точки кипения. Измерения УП изотопных молекул СО производились по методу рефлексной дистилляции. Для повышения точности в опытах использовалась СО, обогащенная по O^{18} в 5 раз. Получена температурная зависимость отношения УП изотопных молекул СО как по С, так и по О. Показано, что различие в УП тяжелоуглеродной и обычной СО является наибольшим для всех исследованных соединений С. Приведены результаты опытов по разделению изотопов С и О при фракционной разгонке СО, осуществлявшейся на насадочных колонках: стеклянной (СК) и металлической (МК). При работе на СК получено миним. значение высоты, эквивалентной теоретич. тарелке (ВЭТТ), равное 4 см, на МК 2,7 см. На СК производилась также фракционная разгонка CH_4 (получена миним. ВЭТТ 4,3 см) и O_2 . В последнем случае колонка работала без конденсатора. Получено миним. значение ВЭТТ, равное 4,6 см. Авторы делают вывод, что по сравнению с методом хим. обмена фракционная разгонка СО и CH_4 является более эффективным методом выделения тяжелого изотопа C^{13} . С. Катальников

76597. Изотопный анализ кислорода в воде. Анбар (Isotopic analysis of oxygen in water. Anbar M.), Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1958, 3, № 2, 131—134 (англ.; реф. франц., русск., нем.)

Предложена методика окисления H_2O (I) до O_2 для масс-спектрометрич. анализа изотопного состава О. 1—3 мг безводн. CoCl_2 помещают в ампулу (А) из стекла пирекс, добавляют Na (10—20 мг), а затем

исследуемый образец I (50—100 мг). А эвакуируют, вымораживая ее содержимое жидким N_2 , перегоняют в А 20 мл Br_2 и запаивают ее. При нагревании до комнатной т-ры р-ция заканчивается в течение 20—30 мин. Затем А присоединяют к напускной системе масс-спектрометра и определяют изотопный состав О. Если кол-во I < 50 мг, то методика несколько изменяется; нижний возможный предел кол-ва I ~ 0,025 мг. При анализе одинаковых образцов I методом уравновешивания с CO_2 (Dostrovsky I., Klein F. S., *Analyt. Chem.*, 1952, 24, 414) и данным методом отношение содержания O^{18} найдено равным $R = 0,9945 \pm 0,0004$ (среднее для 12 образцов). При анализе O_2 , полученного из I данным методом и электролизом, для O^{17} $R = 1,007 \pm 3,6\%$ и для O^{18} $R = 0,996 \pm 0,8\%$ (среднее для 7 образцов). Воспроизводимость результатов при анализе I данным методом 2,5% для O^{17} и 1,3% для O^{18} (среднее для 9 образцов). В. Любимов

76598. Получение ThB , ThC и ThC'' без носителей путем нового обмена. Глэй, Кёниг, Вагнер (Trägerfreies ThB , ThC und ThC'' durch Ionenaustauscher. Gleu Karl, König Karl-Heinz, Wagner Hans), Z. anorg. und allgem. Chem., 1957, 290, № 5-6, 270—278 (нем.)

ThB и ThC могут быть получены путем ионного обмена в колонне, заряженной RdTh , при применении катионита типа нальцита HCR . 0,5 н. HCl элюирует ThC с примесью 1% ThB , 2 н. HCl — ThB с 1% ThC . Путем повторного обмена можно перевести оба радиоактивных элемента чистотой ~ 0,01% без носителей в солинокислый р-р. ThC'' получается из солинокислых р-ров ThC при применении сильноосновных анионитов, напр. нальцита SBR или вофатита SBS , которые количественно поглощают ThC и пропускают ~ 90% ThC'' .

Из резюме авторов 76599. Новый метод радиохимической очистки протактиния. Старик И. Е., Шейдина Л. Д., Ж. теорган. химии, 1958, 3, № 1, 139—144

Исследовано 3 новых метода радиохим. очистки Pa, основанных на близости его хим. свойств к хим. свойствам Zr: соосаждение Pa с фталатом, фениларсоном и миндалатом Zr. Недостатком первых двух методов является главным образом низкий коэф. очистки Pa от Po. 3-й метод в азотнокислой среде дает низкий процент соосаждения Pa; напротив, при применении солинокислой среды он обеспечивает хороший выход Pa (90—94% за одну и 96—99% за 2 операции) и позволяет одновременно достичь высокой степени очистки Pa от всех естественных радиоэлементов (0,15—0,22% увлеченного в осадок Po, 0,4—1,0% $\text{Th}(\text{UX})_3$, < 0,003% Ra и 0,2—0,6% As). Метод сводится к последовательному приливанью к р-ру, содержащему Pa, равного объема конц. HCl , 0,04 объема р-ра ZrCl_4 (10 мг Zr на 1 мл) и двойного объема 16%-ного р-ра миндалата к-ты с последующим нагреванием смеси в течение 1 часа на водяной бане, отстаиванием в течение суток, центрифугированием осадка, промыванием его спиртом, обработкой 5%-ным р-ром щелочи, промыванием выпавшей гидроокиси водой и, наконец, растворением последней в 2 н. HNO_3 . Метод прост и быстр и позволяет производить определение содержания Pa в р-рах с погрешностью в 5—10%. А. Горюнов

76600. Химия экстракционных процессов регенерации ядерного горючего. Карлесон (The chemistry of solvent extraction processes for reprocessing of nuclear fuels. Carleson Göran), Svensk kem. tidskr., 1958, 70, № 2, 55—75 (англ.)

Обзор теории и опытных данных по экстракции азотнокислых р-ров U, Pu, Th, Am и элементов продуктов деления урителями $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$. При интерпретации опытных данных использовано выведенное автором

ур-ние экстракции, основанное на допущении, что экстрагируемый комплекс имеет средний состав $M(NO_3)_z \cdot (H_2O)_n \cdot (S)_h$, где M — экстрагируемый металл, S — р-итель, b , n , u и z — средние величины (необязательно целые числа), и что комплексобразованию в водн. фазе можно пренебречь. В. Левин

76601. Определение абсолютной активности твердых тритиевых образцов. Рюдберг (Determination of the absolute activity of solid tritium samples. Rydberg Jan), Acta chem. scand., 1958, 12, № 3, 399—407 (англ.)

Установлена возможность определения абс. активности твердых тритийсодержащих препаратов путем измерения их на плоской пластинке в пропорциональный счетчик внутреннего наполнения типа РС-3. Полученный этим методом результат (790 ± 40 распадов в 1 мин.) для активности α -аминосалициловой к-ты совпадает с результатом, полученным измерением в ядре H_2 в счетчике внутреннего заполнения (860 ± 120 распадов в 1 мин.). Рассматриваются методы определения коэф. самопоглощения и обратного рассеяния. Б. Каплан

76602. Методы измерения радиоактивности C^{14} . Джустина, Лаццарини (Metodi di misura della radioattività del C^{14} . Giustina G., Lazzarini E.), Energia nucl., 1958, 5, № 4, 229—245 (итал.; рез. англ.)

Обзор. Рассматриваются методы определения C^{14} и области их применения. Библ. 56 назв. Б. Каплан

76603. Об определении изотопного состава по спектрам поглощения. Зайдель А. Н., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 5, 701—702

Предложен следующий принцип определения изотопного состава элемента: в пламя горелки вносят анализируемый образец и пропускают через пламя модулированный свет от источника, содержащего один из изотопов; выделяв монохроматором какую-либо линию поглощения элемента, измеряют поглощение этой линии в пламени. Считая $c_1/c_2 = n_1/n_2$ (c_1 , c_2 и n_1 , n_2 — конц-ии 1-го и 2-го изотопов в образце и в пламени соответственно), получают $\lg(I_1/I_2) = n_1/n_2$, где I_1 и I_2 — интенсивность луча, прошедшего через пламя. Условием применимости метода является достаточно большое изотопич. расщепление, чтобы можно было разрешить структуру линии поглощения в пламени. В. Любимов

76604. Аналитические кривые для спектрального изотопного анализа. Стриганов А. Р. (Analytical curves in isotopic spectral analysis. Striganov A. R.), Appl. Spectroscopy, 1957, 11, № 4, 145—147 (англ.)

Рассмотрена зависимость интегральной интенсивности изотопных линий электронного спектра от конц-ии тяжелых и легких изотопов при наличии самопоглощения. По стандартным образцам обогащенного U в пределах конц-ии 3—75% U^{235} в U^{238} и смесям $H_2 + D_2$ (35—97%) экспериментально найдены зависимости $\lg(I_1/I_2)$ от $\lg(C_1/C_2)$ и определено влияние фона и взаимного расположения изотопных линий на эти зависимости; C_1 и C_2 — конц-ии изотопов, I_1 и I_2 — интегральные интенсивности изотопных линий $\lambda 4244,37$ А для U и $\lambda 6562,79$ А для смесей $H_2 + D_2$. Указанная зависимость имеет линейный характер, что подтверждает теоретич. вывод. Спектры фотографировались на 3-призмном спектрографе ИСП-51 с автоматизированной камерой УФ-85 ($F = 1300$ мм). В. Х.

76605. Радиоактивные изотопы. Венгер (Les isotopes radioactifs. Wenger Pierre), Schweiz. Apoth.-Ztg, 1958, 96, № 23, 439—446 (франц.)

Обзор методов применения радиоактивных индикаторов в биологии и медицине. Б. Каплан

См. также: Получение 78233. Ядерные св-ва 76209, 76211—76219. Введение в молекулу 77759—77761. Изотопные эффекты 76269, 76322, 76323, 76366, 76478. Изотопный обмен 76706. Применения в исслед.: кинетики и механизма р-ций 76762, 77482; в биохимии C^{14} 30157Бх, 30194Бх, 30271Бх, 30383Бх, 30387Бх, 30402—30404Бх, 30418Бх, 30457Бх, 30465Бх, 30654Бх, 30670Бх, 30678Бх, 30696Бх, 30704Бх, 30804Бх, 30807Бх, 30811Бх, 30820Бх, 30876Бх, 30880Бх, 30881Бх, 30891Бх; P^{32} 30151Бх, 30252Бх, 30458Бх, 30482Бх, 30787Бх, 30805Бх, 31294Бх; S^{35} 30374Бх, 30802Бх, 30827Бх, 30828Бх, 30923Бх; K^{42} 31292Бх; Ca^{45} 30824Бх, 30826Бх, 31045Бх, Cr^{51} 31293Бх; Fe^{59} 30890Бх, 30934Бх; J^{131} 30371—30373Бх, 30910Бх, 30928Бх; общие вопросы 30120Бх, 30160Бх, 30425Бх, 30462Бх, 30762Бх, 30898Бх, 30969Бх, 31005Бх; в пром-сти 77896, 79760; в аналитич. химии 77173, 77204, 77248, 77266, 77337, 77343. Хим.-технол. вопросы ядерной техники 78223. Изотопы в геохимии и космохимии 76954, 76964, 76985, 76989, 76994, 76995, 76999, 77009, 77123. Аппаратура для работы с изотопами 77388, 77419, 77423, 77891, 78092, 78153. Др. вопр.: термодиффузия изотопов 76569

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редакторы Д. Л. Агеева, В. А. Соколов

76606. О термодинамической теории релаксационных явлений. Скроцкий Г. В., Шматов В. Т., Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1958, № 2, 138—143

Метод термодинамики необратимых процессов применен для описания релаксационных явлений в однородных системах, допускающих выделение отдельной подсистемы, обуславливающей проявление изучаемого свойства. Рассмотрены процессы: 1) внешней релаксации, когда внутренний параметр a подсистемы имеет постоянное равновесное значение, соответствующее обобщенной силе A , а т-ра подсистемы $T > T_0$, где T_0 — т-ра термостата (системы, оставшейся после выделения подсистемы), и 2) внутренней релаксации, когда подсистема находится в тепловом равновесии с термостатом или полностью от него изолирована и a имеет неравновесное значение, не соответствующее A . Получена система феноменологич. ур-ний, определяющих изменение со временем параметра a и т-ры подсистемы T при известном изменении со временем A , в том числе ур-ния, описывающие изменение a со временем, вызванное отклонением A и T от равновесных значений; ур-ние для теплоемкости подсистемы при постоянном a , учитывающее внешнюю релаксацию; ур-ние, определяющее время изотермич. внутренней релаксации; ур-ние, устанавливающее связь между изотермич. и адиабатич. временами релаксации. Получено ур-ие изменения со временем параметра a с учетом внутренней и внешней релаксаций. Рассмотрены задача о релаксационных явлениях в парамагнетиках, подчиняющихся закону Кюри, и задача об упругой релаксации, где $a = \epsilon$ — деформация, а $A = \sigma$ — напряжение. А. Золотаревский

76607. Об энтальпии и свободной энергии. Бори (Sur l'enthalpie et l'énergie libre. Bory Charles), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 16, 2352—2355 (франц.)

Исходя из основных функций: внутренней энергии и энтропии, можно составить другие функции состояния. Автор указывает, что члены, которые, кроме внутренней энергии, входят в выражение энтальпии и свободной энергии, играют такую же роль в термодинамике, как потенциальная энергия в механике.

Эти дополнительные члены представляют так называемую энергию взаимодействия, которая по существу принадлежит совокупности система — внешняя среда. Энергия взаимодействия может быть рассмотрена как характеристика системы для выражения энергии при условии, что превращения системы не вызывают значительных изменений во внешней среде.

Ш. Заалишвили

76608. Нодальное уравнение состояния и фазовые превращения в жидкостях. Мирон (Nodal equation of state and phase transitions in fluids. Meeron Emmanuel, J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 505—506 (англ.))

Предлагается новый класс разложений в ряд выражений для давления и других обобщенных сил, а также функций распределения в терминах топологич. узлов (узлом n -го порядка называется точка, непосредственно связанная с n другими точками); ряд узлов 2-го порядка назван цепью, а узлы 3-го или более высокого порядка — точкой ветвления. Вместо обычной функции $f(r) = \exp[-U(r)/kT] - 1$ используется произведение двух функций: $F(r) = \exp\{-[U(r) + \omega(r)]/kT\} - 1$ и $k(r) = f(r) + \omega(r)/kT$, где $\omega(r)$ выражается через плотность чисел заполнения ρ и фурье-компоненты от $f(r)$. Ур-ние состояния имеет вид $P/kT = \rho + A - \rho \partial A / \partial \rho$, где A выражается в виде ряда по корреляционным функциям, связанным с $F(r)$ и $k(r)$, так что каждый i -й член ряда содержит описываемое потенциалом $f(r)$ взаимодействие i частиц со всеми остальными частицами системы. Фазовые превращения отвечают точкам сингулярности функции $\omega(r)$. В частности, для модели твердых сфер можно предсказать наличие фазовых превращений.

В. Урбах

76609. Динамическая сжимаемость и уравнение состояния железа при высоких давлениях. Альтшулер Л. В., Крупников К. К., Леденев Б. Н., Жучихин В. И., Бражник М. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, 34, № 4, 874—886 (рез. англ.)

Разработаны 2 метода измерения динамич. сжимаемости — «откола» и «торможения» — основанные на измерении скорости ударной волны и скорости свободной поверхности тела, движущегося за ударной волной. В методе «откола» измеряется скорость ударной волны D , распространяющейся в теле, и скорость перемещения свободной поверхности тела W на начальном участке траектории, которая приблизительно равна удвоенной массовой скорости в-ва за фронтом волны U_1 . Связь между давлением p и объемом v для ударной адиабаты вычисляется по ф-лам $v_0/v_1 = D/(D - U_1)$ и $p_1 = U_1 \cdot D/v_0$. Для железа $U_1 \approx 0,5W$ до $p_1 = 3,5 \cdot 10^6$ атм с отклонениями 1—2%. В методе «торможения», который является совершенно строгим вплоть до неограниченно больших давлений, осуществляется столкновение разогнанного «ударника» с покоящейся «мишенью» и измеряется скорость полета «ударника» W_u и скорость ударной волны в «мишени» D_m . Здесь $U_1 = 0,5 W_u$ и из U_1 и D находят p_1 и v_1 . Волновые скорости и скорости перемещения измеряются по замыканию электрич. контактов с помощью осциллографа, который позволяет отсчитывать временные интервалы с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-9}$ сек. Измерена ударная адиабата железа от $3 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^6$ атм. Для расчета изотермы необходимо знать параметр Грюнейзена γ , входящий в ур-ние состояния калорич. типа $P + \partial E_x / \partial v = \gamma(E - E_x)/v$, где E — энергия ударного сжатия, а E_x — энергия изотермического сжатия. γ находится экспериментально путем измерения точек ударной адиабаты для образца железа с пониженной плотностью по методу «торможения». Таким образом рассчитана сжимаемость железа при $T = 0$ и сравнена с теоретич. расчетами, выполненными на основании статистич. модели То-

маса — Ферми и Томаса — Ферми — Дирака. Кривая Томаса — Ферми — Дирака приближается к экстраполированной эксперим. кривой лишь вблизи сотен миллионов атмосфер.

76610. Динамическая сжимаемость металлов при давлениях от четырехсот тысяч до четырех миллионов атмосфер. Альтшулер Л. В., Крупников К. К., Бражник М. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, 34, № 4, 886—893 (рез. англ.)

Разработан метод «отражения» для измерения динамич. сжимаемости, который требует знания ударной адиабаты одного в-ва (железа; см. пред. реф.) и определения в эксперименте только скорости распространения ударных волн D . Наблюдается прохождение плоской ударной волны через железный экран, к которому прижаты образцы из железа и из исследуемых в-в. По скорости $D(Fe)$ в железе и его ударной адиабате находят параметры состояния железа. Так как в отраженной волне, распространяющейся по железному экрану, и в проходящей волне, идущей по исследуемому в-ву, давления и скорости тождественно равны, то знание скорости $D(X)$ в в-ве позволяет определить его параметры состояния. Таким образом изображена динамич. сжимаемость Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Au, Pb и Bi от $0,4$ до $3,6 \cdot 10^6$ атм. Элементы с большими начальными значениями атомных объемов сжимаются сильнее, с меньшими — слабее. Наибольшие степени обжатия (2,26 и 2,28) наблюдаются соответственно у Pb и Bi, наибольшая плотность — у Au ($32,7$ г/мл).

А. Лихтер

76611. Давление и плотности четырех твердых углеродов и четырехфтористого углерода при 77° К. Стюарт, Ла-Рок (Compression and densities of four solidified hydrocarbons and carbon tetrafluoride at 77° K. Stewart John W., La Bock Ralph I., J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 425—427 (англ.))

Измерены мол. объемы и сжимаемости твердых этана, этилена, пропана, пропилена и CF_4 при давлениях 0—20 000 кг/см² и 77° К; результаты приводятся в виде таблицы, а для CF_4 — и в виде графика. Точность составляет 5—10%. У CF_4 имеется полиморфное фазовое превращение 1-го рода, кривая которого проходит через точки $T = 77 \pm 0,5^\circ$ К, $P = 180 \pm 80$ кг/см² и $T = 84 \pm 0,5^\circ$ К, $P = 820 \pm 80$ кг/см²; отсюда можно найти dP/dT и использовать ур-ние Клапейрона — Клаузиуса. Измерены плотности при 77° К и атмосферном давлении затвердевших газов, полученных прямой конденсацией в вакууметрич. сосуде; масса газа определялась из ур-ния состояния, причем значения 2-го вирального коэф. брались из литературы.

В. Урбах

76612. Соотношения давление — объем — температура для фторбензола. Дуслин, Мур, Досон, Уоддингтон (The pressure — volume — temperature properties of fluorobenzene. Douslin D. R., Moore R. T., Dawson J. P., Waddington Guy, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2031—2038 (англ.))

В интервале t -р 30—350° и давл. 3—400 ата по методу Битти (Beattie J. A., Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 1934, 69, 389) определены соотношения P — V — T для фторбензола (I). Чистота применявшегося I 99,95 \pm 0,03%. Т-ра измерялась Pt-термометром сопротивления с точностью 0,001°. Погрешность измерения давления 0,003% при низких и 0,01% при высоких давлениях. Зависимость давления пара от t -ры в интервале 85—250° выражается ур-нием $\lg P(ata) = A(1 - 357,894/T)$, где $\lg A = 0,815953 - 5,8347 \cdot 10^{-4}T + 5,4435 \cdot 10^{-7}T^2$. Найдены крит. t -ра и давление, а также мол. объем в крит. точке, равные соответственно $t(кр.) = 286,92 \pm 0,05^\circ$, $P(кр.) = 44,910 \pm 0,03$ ата и $v(кр.) = 0,2688 \pm 0,0027$ л/моль⁻¹. Приводятся найденные по опытным данным коэф. сжимаемости в крит.

в диаметрах металлич. ионов. Это приводит к существенному превышению значений избыточной энтропии в системах $\text{Zn} - \text{Sn}$ и $\text{Zn} - \text{In}$ над величинами для систем $\text{Cd} - \text{Sn}$ и $\text{Cd} - \text{In}$. Д. Белащенко

76617. Об энергетике твердых растворов $\text{CsCl} - \text{CsBr}$.

Хови (On the energetics of $\text{CsCl} - \text{CsBr}$ solid solutions. *Hovi Väinö*), *Acta metallurgica*, 1958, 6, № 4, 254—259 (англ.; рез. франц., нем.)

Теплоты образования Q твердых р-ров $\text{CsCl} - \text{CsBr}$ различного состава измерены при 25° в описанном ранее дифференциальном калориметре (*Ann. Acad. Sci. Fenn.*, 1948, A1, № 55). Значения Q , вычисленные статистич. методами (*Soc. Sci. Fenn.*, 1950, 15, № 12), хорошо согласуются с эксперим. данными. Свободные энергии образования ΔF твердых р-ров различного состава вычислены описанным ранее методом (*Ann. Acad. Sci. Fenn.*, 1951, A1, № 106) и табулированы для 223,2, 198,2 и 173,2° К. Рассмотрение формы кривых ΔF — состав приводит к выводу, что т-ра 198,2° К является критической. Описанным ранее методом (*Soc. Sci. Fenn.*, 1950, 15, № 15) для твердого р-ра эквимолекулярного состава в интервале 173,2—323,2° К вычислена конфигурационная составляющая теплоемкости ΔC_p . При 298,2° К ΔC_p составляет ~ 1% всей величины C_p . В. Колесов

76618. Термодинамика ассоциированных смесей.

Часть I. Диоксан-хлороформ. Мак-Глашан, Растогги (The thermodynamics of associated mixtures. Part 1. Dioxan + chloroform. *McGlashan M. L., Rastogi R. P.*), *Trans. Faraday Soc.*, 1958, 54, № 4, 496—501 (англ.)

Измерены давление пара и теплоты смешения диоксана (А) и хлороформа (В) при 50°. Методика описана ранее (РЖХим, 1956, 38976). Имеют место р-ции $A + B \rightleftharpoons AB$ (1), $K = 1,11$, и $A + 2B \rightleftharpoons AB_2$ (2), $K = 1,24$. Получены значения $-\Delta H$ (смеш.) в зависимости от мольной доли В. Теплота р-ции (2) (—15,1 кдж/моль) примерно вдвое больше теплоты р-ции (1) (—8,4 кдж/моль), что соответствует образованию AB_2 и AB соответственно. Л. Витинг

76619. Теплоты горения, образования и изомеризации семи изомерных тиоспиртов и сульфидов общей ф-лы $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$.

Хаббард, Гуд, Уоддингтон (The heats of combustion, formation and isomerization of the seven isomeric $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$ alkane thiols and sulfides. *Hubbard Ward N., Good William D., Waddington Guy*), *J. Phys. Chem.*, 1958, 62, № 5, 614—617 (англ.)

В калориметре с вращающейся бомбой измерены теплоты горения соединений $\text{CH}_2\text{SHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (I), $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ (II), $\text{CH}_2(\text{SH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ (III), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{SH})\text{CH}_3$ (IV), $\text{CH}_3\text{SCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (V), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ (VI), $\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ (VII). Для всех в-в приведены следующие характеристики: теплоемкость C_p , плотность ρ , $(\partial V/\partial T)_p$ и стандартная теплота испарения ΔH_v° . Рассчитаны стандартные изменения внутренней энергии ΔE_c° , энтальпии ΔH_c° для р-ции $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}(\text{жидк.}) + 8\text{O}_2(\text{газ}) + 66\text{H}_2\text{O}(\text{жидк.}) = 4\text{CO}_2(\text{газ}) + \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 70\text{H}_2\text{O}(\text{жидк.})$, энтальпии образования ΔH и энтальпии изомеризации $(H_i^\circ - H_n^\circ)$, ΔH_i° (в ккал/моль) для жидкого и газообразного состояний соответственно равны: —29,61 ± ± 0,28, —20,87 ± 0,28 (I); —31,10 ± 0,18, —22,97 ± 0,19 (II); —31,36 ± 0,21; —23,06 ± 0,21 (III); —33,38 ± 0,20, —25,99 ± 0,21 (IV); —28,03 ± 0,22, —19,36 ± 0,23 (V); —28,34 ± 0,19, —19,77 ± 0,19 (VI); —29,61 ± 0,18, —21,43 ± 0,18 (VII). Сопоставлены величины $(H_i^\circ - H_n^\circ)$ одноклассных р-ций на примере изученных соединений и углеводородов. М. Козина

76620. Микрокалориметрическое исследование теплот

нейтрализации и ионизации некоторых слабых кислот в сильноразбавленных водных растворах. Ка-

нади, Панае, Лейдлер (*Microcalorimetric studies of heats of neutralization and ionization of some weak acids in highly dilute aqueous solutions. Canada W. J., Panee H. M., Laidler K. J.*), *Trans. Faraday Soc.*, 1958, 54, № 4, 502—506 (англ.)

В микрокалориметре, описанном ранее (РЖХим, 1957, 44151), измерены теплоты нейтрации Q муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, изомасляной (I) и бензойной (II) к-т р-ром NaOH (III) при конц-ях 10^{-2} — 10^{-3} М. Чистота в-в, определенная титрованием, была > 99,8%. Зависимость Q I и II от конц-ии III много больше, чем предсказываемая теорией Дебая — Гюккеля зависимость теплот разбавления от ионной силы. Зависимость от конц-ии Q остальных исследованных к-т невелика. При бесконечном разбавлении (25°) Q , теплоты (ккал/моль), свободной энергии (ккал/моль) и энтропии ΔS (энтр. ед.) диссоциации соответственно равны: 13,63 ± 0,04, —0,13, 5,14, —17,7; 13,57 ± 0,02, —0,07, 6,49, —22,0; 13,58 ± 0,02, —0,08, 6,65, —22,6; 14,23 ± 0,05, —0,73, 6,57, —24,5; 14,51 ± 0,02, —1,01, 6,63, —25,6 и 13,41 ± 0,06, 0,09, 5,74, —18,9, в порядке перечисленных к-т. Около половины величины ΔS связано с электрострикцией воды анионом к-ты. Ю. Кесслер

76621. Низкотемпературная теплоемкость и энтропия при 298,15° К полутормого окисла свинца, а также красной и желтой модификаций моноокиса свинца. Кинг (Low temperature heat capacities and entropies at 298,15° K. of lead sesquioxide and red and yellow lead monoxide. *King E. G.*), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, 80, № 10, 2400—2401 (англ.)

При 51—298° К измерены истинные теплоемкости Pb_2O_3 (I), красной (тетрагон.) (II) и желтой (ромбич.) (III) модификаций PbO . Калориметр и методика работы описаны ранее (Kelley K. K. и др., *U.S. Bur. Mines Tech. Paper*, 1946, 686). Рассчитаны энтропии (энтр. ед.) при 298,15° К I 36,3 ± 0,7, II 15,6 ± 0,2 и III 16,1 ± 0,2. Приведены использованные для экстраполяционного расчета энтропии при 0—51° К эмпирич. комбинации функций Эйнштейна и Дебая. Рассчитана энтальпия перехода II → III $\Delta H_{298} = 270$ кал/моль. А. Борок

76622. Теплоемкости CrF_3 и CrCl_3 от 15 до 300° К. Хансен, Гриффел (Heat capacities of CrF_3 and CrCl_3 from 15 to 3000° K. *Hansen Wilford N., Griffel Maurice*), *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, № 5, 902—907 (англ.)

Измерения проводились в адиабатич. калориметре описанным ранее методом (РЖХим, 1955, 18301) на кристаллич. солях. Результаты обработаны по методу (Tauer K. J., Weiss R. J., *Phys. Rev.*, 1950, 100, 1223). Кривая теплоемкости CrF_3 имеет 2 пика при 69,8 и 45,6° К; первый связан с ферромагнитным превращением, второй не объясняется магнитными явлениями. Показано, что общая магнитная энтропия поделена почти поровну между обоими пиками. Для CrCl_3 кривая имеет пик при 16,8° К, связанный с ферромагнитным превращением. Определена общая энергия магнитного упорядочения для CrF_3 200 ± 20 и CrCl_3 70 ± 3 кал/моль. Вычисленные термодинамич. функции табулированы. При 298,15° К для CrF_3 $C_p^\circ = 18,82 \pm \pm 0,1\%$, $S^\circ = 22,438 \pm 0,15\%$, $(H^\circ - H_0^\circ)/T = 11,259 \pm \pm 0,1\%$, $-(F_0^\circ - H_0^\circ)/T = 11,179 \pm 0,3\%$; для CrCl_3 $C_p^\circ = 21,94 \pm 0,1\%$, $S^\circ = 29,38 \pm 0,3\%$, $(H^\circ - H_0^\circ)/T = 14,15 \pm 0,1\%$, $-(F_0^\circ - H_0^\circ)/T = 15,24 \pm 0,6\%$. А. Корнилов

76623. О теплоемкости C_p антиферромагнитных твердых растворов $\text{MnO} - \text{CoO}$. Хельцль (Über die spezifische Wärme C_p antiferromagnetischer Mischkristalle $\text{MnO} - \text{CoO}$. *Hölzl Josef*), *Z. Phys.*, 1958, 151, № 2, 220—232 (нем.)

В видоизмененном калориметре Нернста измерены при 100—300° теплоемкость C_p антиферромагнитных

твердых р-ров MnO — CoO. Исследовались составы с $q = 1, 0,5$ и $0,25$, где $q = N_{\text{MnO}} / N_{\text{MnO}} + N_{\text{CoO}}$ — число молей MnO, N — общее число молей (MnO и CoO). Найденные значения T_H (°K) для MnO 116, MnO — CoO ($q = 0,5$) 195, MnO — CoO ($q = 0,25$) 240 и CoO 289,7. Зависимость $T_H = f(q)$ нелинейная. Распространение теории мол. поля Неэля — Ван-Флека на твердые р-ры дает $T_H = -a q^2 + b q + c$. Из эксперим. данных вычислены значения $a = 30,6 \pm 3,9$, $b = -203,7 \pm 4,2$, $c = 289,5 \pm 0,8$. Найденные значения a , b и c позволяют вычислить энергетические взаимодействия между атомами Mn—Mn ($-0,46 \cdot 10^{-3}$ эв), Mn—Co ($-1,04 \cdot 10^{-3}$ эв) и Co—Co ($-2,66 \cdot 10^{-3}$ эв).

А. Золотаревский

76624. Парциальные молярные энтальпии некоторых веществ в растворах серной кислоты при 25° C. Изучение самодиссоциации серной кислоты. Керкбрайд, Уайатт (The partial molar heat contents of solutes in sulphuric acid at 25° C. An investigation of the self-dissociation of sulphuric acid. Kirkbridge B. J., Wyatt P. A. H.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 4, 483—495 (англ.)

Определены парц. молярные энтальпии бисульфатов K_2NH_4 и Ba , CH_3COOH и H_2O в р-рах H_2SO_4 в области концентраций, подавляющих ее самодиссоциацию. Описана калориметрич. методика. Найдено в согласии с ранее описанной теорией (Gillespie и др., J. Chem. Soc., 1950, 1473), что вода подавляет автопротолиз H_2SO_4 : $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$ в отличие от KHSO_4 . Для двух форм самодиссоциации H_2SO_4 , автопротолиза и ионной дегидратации ($2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$), рассчитаны термодинамич. функции из данных, полученных ранее (РЖХим, 1957, 3905). При выражении конц-ий в мольных долях при 25° K = $3,3 \cdot 10^{-6}$; $\Delta G^\circ = 7,48$ ккал/моль; $\Delta H^\circ = 4,8$ ккал/моль; $\Delta S^\circ = -9,0$ энтр. ед. для автопротолиза и соответственно $1,7 \cdot 10^{-6}$; 7,88; 6,2; —5,6 для ионной дегидратации.

А. Корнилов

76625. Химическое равновесие в сложных смесях. Уайт, Джонсон, Данциг (Chemical equilibrium in complex mixtures. White W. B., Johnson S. M., Dantzig G. B.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 5, 751—755 (англ.)

Описан новый метод определения равновесного состава сложных смесей. Численное решение дается путем минимизации общей потенциальной или свободной энергии системы. Результаты представлены в виде, пригодном для вычисления на счетных машинах. Дан пример расчета равновесного состава сложной смеси, образующейся при р-ции стехиометрич. смеси гидрата и кислорода при 3500° K и давл. 50 атм.

А. Золотаревский

76626. Количественное исследование химического равновесия методом спектров комбинационного рассеяния. Дельвольз (Etude quantitative d'équilibres chimiques au moyen de l'effet Raman. Delwaule M. L.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 565—567. Discuss. 567 (франц.; рез. англ.)

Показана применимость метода комб. расс. света для исследования равновесия типа $\text{HgX}_2 + \text{HgY}_2 \rightleftharpoons 2\text{X} - \text{Hg} - \text{Y}$, где X, Y — галогиды, CN. Существование равновесия такого рода доказывается появлением в спектре линий «смешанной» молекулы HgXY . Для определения конц-ий реагентов предлагается 2 метода: 1) непосредственного измерения интенсивностей их линий 2) внутреннего эталона, в качестве которого выбирается в-во, не участвующее в р-ции. Точность фотометрирования $\pm 10\%$. Установлено, что обменная р-ция $\text{хлор} \rightleftharpoons \text{йод}$ происходит быстрее р-ции $\text{хлор} \rightleftharpoons \text{бром}$. Р-ция $\text{хлор} \rightleftharpoons \text{бром}$ и $\text{бром} \rightleftharpoons \text{йод}$ протекают со сравнимой скоростью.

В. Алексанян

76627. Реакция между двуокисью кремния и углеродом и активность двуокиси кремния в шлаковых растворах. Бэрд, Тейлор (Reaction between silica and carbon and the activity of silica in slag solution. Baird J. D., Taylor J.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 4, 526—539 (англ.)

Статическим методом измерено равновесное давление CO, образующейся по р-ции $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$ (1) в интервале t -р 1400—1580°. Р-ция проводилась в тигле, помещенном в печь; давление измерялось дифференциальным ртутным манометром; вводилась поправка на парц. давление SiO (~ 2 —3% от общего давления). $\lg p_{\text{CO}} = 8,950 - 16 150/T$, что соответствует изменению изобарного потенциала р-ции (1) $\Delta G^\circ = -147 900 - 81,96 T$; для р-ции $\text{Si (жидк.)} + \text{C (графит)} = \text{SiC}$ (2), $\Delta G^\circ = -14 700 - 5,74 T$. Расчет изменения энтропии в р-ции (2) по данным Хамфри (Humphrey G. L. и др., U. S. Bur. Mines, Rept. Inv., 1952, 4888) и Келли (Kelley K. K., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 1132) приводит к ур-нию $\Delta G^\circ = -19 250 + 8,3 T$. Это ур-ние рекомендуется авторами как наиболее надежное, хотя оно значительно отличается от ур-ния $\Delta G^\circ = -24 400 + 8,3 T$, выведенного Хамфри (см. ссылку выше) на основании термич. данных. Согласно полученным в данной работе результатам, SiC должен диссоциировать при 2050°. Равновесие р-ции (1) изучено также для жидких сплавов систем $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ и $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при 1450, 1500 и 1550° и на основании полученных данных вычислены активности SiO_2 в расплавах.

Г. Бергман

76628. Определение относительных парциальных давлений из масс-спектроскопических измерений интенсивности ионов. Милн (Determination of relative partial pressure from mass spectrometer ion intensity measurements. Milne Thomas A.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 717—718 (англ.)

Выведены ур-ния, позволяющие находить отношение парц. давлений исследуемых в-в по данным масс-спектроскопич. измерений интенсивностей ионов при нескольких т-рах. В частности, для определения отношения парц. давлений димера и мономера требуется измерение интенсивностей ионов при двух т-рах.

А. Золотаревский

76629. Метод проверки и предсказания данных о фазовом равновесии в многокомпонентных системах. I. Коган В. Б., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 5, 1095—1102 (рез. англ.)

На основании общих термодинамич. соотношений получены ур-ния, связывающие отношение коэф. активности (коэф. относительной летучести) в многокомпонентных системах со значениями этого отношения в бинарных системах. Рассматриваются тройные системы и по сечениям, параллельным сторонам треугольника Гиббса. Применяемость полученных ур-ний для расчета равновесий между жидкостью и паром проверена сопоставлением эксперим. данных с расчетными значениями относительной летучести для систем этиловый спирт — дихлорэтан — бензол, ацетон — метанол — вода и ацетон — хлороформ — метилизобутилкетон. Показана возможность использования выведенных ур-ний для предсказания условий равновесия в многокомпонентных системах по данным для бинарных систем.

Д. Белашенко

76630. Корреляция данных о равновесии между жидкостью и паром. Тирни (Correlation of vapor-liquid equilibrium data. Tierney John W.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 4, 707—710 (англ.)

Рассмотрено применение ур-ний Маргулеса и Ван-Лаара, выражающих зависимость коэф. активности компонентов от состава, для обработки данных о равновесии между жидкостью и паром в бинарных систе-

мах. Предложен метод расчета усредненных значений констант A (ср.) и B (ср.) в этих ур-ниях, позволяющий исключить несистематич. погрешности в определении составов жидкости и пара. По предлагаемому методу для каждой пары составов равновесных жидкости и пара рассчитываются константы A и B . Далее по заданным значениям A (ср.) и B (ср.) определяют «относительный вес» W_i каждой эксперим. точки i из выведенных ур-ний, основанных на трм, что W_i обратно пропорционален квадрату относительной погрешности. A (ср.) и B (ср.) определяют по ур-ниям A (ср.) = $\sum W_i A_i / \sum W_i$ и B (ср.) = $\sum W_i B_i / \sum W_i$, где A_i и B_i — значения констант A и B для произвольной точки. Совпадение вычисленных значений A (ср.) и B (ср.) с принятыми является критерием правильности расчета. Предлагаемый метод иллюстрируется на примере системы гептан — толуол.

В. Коган

76631. Исследование тройной системы Fe — Cr — Ni в жидком состоянии. Любимов А. П., Грановская А. А., Беренштейн Л. Е., Научн. докл. высш. школы. Металлургия, 1958, № 1, 7—10

Произведены определения состава парообразной фазы в системе Fe — Cr — Ni при содержании Cr до 35% и т-рах 1633, 1682 и 1737°. Опыты велись в приборе с высоким вакуумом и ВЧ-нагревом. Пары конденсировались на медных акцепторах, которые подвергались по окончании опыта спектральному анализу. Получены кривые зависимости конц-ий компонентов в парообразной фазе от содержания Fe и Ni в расплаве при конц-ии Cr 0,0495, 0,259 и 0,372 мол. доли. Показано, что система Fe — Cr — Ni имеет существенные отклонения от идеального р-ра.

Д. Агеева

76632. Фазовые равновесия жидкость — пар в системе муравьиная кислота — вода. Чалов Н. В., Александрова О. А., Сб. тр. Всес. н.-и. ин-т гидролиз. и сульфитно-спирт. пром-сти, 1958, 6, 149—156, 166—167 (рез. англ.)

Экспериментально (при помощи прибора циркуляционного типа) изучены фазовые равновесия в системе муравьиная к-та (I) — вода при атмосферном и пониженном давлениях для всего интервала конц-ий (конц-ии выражались в вес.%). Составлены таблицы фазовых равновесий как для изобарич., так и для изотермич. условий. Найдено, что при конц-иях до 20—50% I в жидкой фазе равновесные конц-ии I в парах при понижении давления снижаются. При более высоких конц-иях I в жидкости содержание I в парах при понижении давления увеличивается. В слабых р-рах (до 30% I) содержание I в парах с понижением т-ры снижается, а в более сильных р-рах — повышается. Обобщены полученные авторами и имеющиеся в литературе сведения о составе и общем давлению пара азеотропа при различных т-рах и предложены эмпирич. ф-лы (для 15—120°): $\lg A = 0,061 \cdot P_v + 1,7055$; $\lg P_a = 2,389 - P_v - 4,2757$, где A — содержание I в азеотропе, P_a — общая упругость паров над азеотропом, P_v — упругость пара воды при заданной т-ре в мм рт. ст.

В. Урбах

76633. Исследование испарения непрерывных растворов олефиновых углеводородов. Карра (Ricerche sulla vaporizzazione di miscele continue di idrocarburi olefinici. Carra S.), Chimica e industria, 1957, 39, № 3, 347—350 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Предложен метод расчета состава погонов, получающихся при испарении смесей олефиновых углеводородов. Метод проверен на смесях известного состава, содержащих гексен, октед, децен, додецен.

Резюме автора

76634. Изучение фазовых равновесий. II. Предварительный расчет данных равновесия жидкость — пар в идеальных бинарных системах и проверка их с по-

мощью новой аппаратуры для исследования равновесий. Шуберт (Phasengleichgewichtsmessungen. II. Vorausberechnung von Gleichgewichtesdaten dampfförmig-flüssiger idealer binärer Systeme und Prüfung derselben mittels einer neuen Gleichgewichtsapparatur. Schubert Horst), J. prakt. Chem., 1958, 6, № 2, 129—138 (нем.)

На основе термодинамич. ур-ний для идеальных двойных смесей выведены ур-ния изотерм $x' = f'(P, P_v, P_n)$, $x'' = f''(P, P_v, P_n)$ и изобар $x' = \varphi'(T, T_v, T_n)$, $x'' = \varphi''(T, T_v, T_n)$ для жидкой и соответственно паровой фаз, где x — мольная доля, T и P — равновесные т-ра и давление смеси, T_v, P_v, T_n, P_n — т-ра и давление низкокипящего и соответственно высококипящего чистых компонентов. Полученные ф-лы согласуются с приведенными в литературе (РЖХим, 1956, 15016). Для эксперим. проверки ур-ний разработана аппаратура, работающая по динамич. принципу. Установка для определения x' , x'' , T и P подробно описана. Изучено равновесие пар — жидкость системы C_4H_{10} — $C_6H_5CH_3$. Результаты представлены на графиках x' — x'' , P — x' , P — x'' , T — x' , T — x'' . Расчетные и эксперим. данные согласуются с точностью до $\pm 1\%$. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 73274.

А. Золотаревский

76635. Давление насыщенных паров некоторых ароматических соединений. Клочков В. П., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 5, 1177

По методике, описанной ранее (РЖХим, 1957, 50697), измерены давления паров 10 ароматич. соединений в интервале 0,01—0,5 мм рт. ст. Эксперим. данные хорошо описываются ур-нием $\lg P$ (мм рт. ст.) = $-a/T + b$. Вычислены постоянные a и b (соответственно) для исследованных в-в: антрацен (5263; 12,368), 9-метилантрацен (5168; 12,558), 9,10-диметилантрацен (5391; 12,141), 9-фенилантрацен (6024; 13,283), 9,10-дифенилантрацен (6079; 11,781), 9-ацетиламиноантрацен (7042; 13,781), 9-диацетиламиноантрацен (5556; 11,907), 3,6-тетраметилдиаминофталимид (5485; 11,696), 4-аминофталимид (7067; 13,908), 1,4-дифенилбутаден-1,3 (4545; 10,537).

А. Золотаревский

76636. Природа перехода застеклования и стеклообразное состояние. Гиббс, Ди-Марцио (Nature of the glass transition and the glassy state. Gibbs Julian H., DiMarzio Edmund A.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 373—383 (англ.)

Развит метод статистич. описания квазирешеток, который приложен к расчету термодинамич. свойств аморфных фаз с линейными мол. цепочками. Показано, что в таких системах возможны фазовые переходы 2-го рода, качественно сходные с процессами (переходами) застеклования. Т-ра T_g этого перехода — возрастающая функция как длины, так и жесткости цепи и убывающая функция свободного объема. При т-ре ниже T_g мол. время релаксации быстро возрастает. Рассматривая экспериментально наблюдаемые процессы застеклования полимеров как фазовые переходы 2-го рода и применяя к ним развитую статистич. теорию, авторы дают расчет ряда зависимостей для полистирола и некоторых других полимеров (в виде графиков), в том числе T_g от мол. веса, объема от т-ры, объема от мол. веса, объема при T_g от T_g при разных мол. весах одного и того же полимера, теплоемкости от т-ры, T_g от мол. доли низкомолекулярного р-рителя. Эксперим. данные хорошо согласуются с расчетными.

В. Урбах

76637. Строение земной коры. I. Термодинамика превращения оливин — шпинель. Рингвуд (The constitution of the mantle. I. Thermodynamics of the olivine — spinel transition. Ringwood A. E.), Geochim. et cosmochim. acta, 1958, 13, № 4, 303—321 (англ.)

С целью расчета давлений, необходимых для фазо-

ного перехода Mg_2SiO_4 (I) от структуры оливина (ОЛ) к структуре шпинели (Ш), изучены фазовые равновесия в системе Ni_2GeO_4 (II) — I в области, лежащей ниже солидуса, при 1200—1500°. Смеси GeO_2 , SiO_2 , MgO и NiO в кол-вах, соответствующих различным соотношениям I и II, подвергались гомогенизации в электрич. печи в течение 30 мин.—40 час. и исследовались оптич. и рентгеновскими методами. Между 1300 и 1500° II, имеющий структуру Ш, растворяет ~ 9 мол.% I; между 1200 и 1500° I, имеющий структуру ОЛ, растворяет 21—49 мол.% II. Термодинамич. расчет показывает, что I в модификации Ш термически устойчив при 1500° в области давл. $(1,75 \pm 0,55) \cdot 10^5$ б. В земной коре эти давления достигаются на глубинах 500 ± 140 км. Свободная энергия превращения I ОЛ → Ш найдена равной $70\,000 \pm 10\,000$ Дж/моль при 1500°. Найдены константы решеток I в форме Ш, а также Ш Ni_2SiO_4 и Mg_2GeO_4 путем экстраполирования констант твердых р-ров. Увеличение плотности при переходе ОЛ → Ш составляет $11 \pm 3\%$.

А. Золотаревский
76638. Влияние воды на полиморфные превращения в безводном сульфате натрия. Крейдл, Шимон (Effect of water upon the polymorphic transitions in anhydrous sodium sulphate. Kreidl E. L., Simon Ivan), Nature, 1958, 181, № 4622, 1529 (англ.)

В интервале 37—320° в водяном калориметре измерены теплоемкости Na_2SO_4 . Установлено только одно превращение при ~ 238° с тепловым эффектом 23 кал/моль, что противоречит данным более ранней работы (РЖХим, 1956, 28433), где были отмечены 2 превращения: ромбич. модификация V в ромбич. III при 177° и III в гексагон. I при 241° — с теплотами, равными соответственно 7,40 и 16,80 кал/моль. Авторы считают, что в присутствии воды высокотемпературная модификация I переходит непосредственно в В. Д. А. 76639. Применение понятий порядок — беспорядок к кинетике бездиффузионных переходов в твердых веществах. Хониг (Application of order-disorder concepts to kinetics of diffusionless transitions in solids. Honig J. M.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 723 (англ.)

По методу, описанному ранее (РЖХим, 1957, 26112; 63022), рассмотрена кинетика бездиффузионного превращения твердых фаз. Вероятность какого-либо изолированного центра осуществить переход из начального состояния A в конечное состояние B характеризуется константой скорости k_n . Константа скорости k_p характеризует превращение в случае, если центр в состоянии A находится по соседству с центром в состоянии B и переход осуществляется под влиянием напряжений на поверхности раздела несходных фаз. Выведено ур-ние $(-1/k_n) df/dt = f + (k_p/k_n) Z(-1 + [1 + 4(K-1)f(1-f)]^{1/2})/2(K-1)$, где K — параметр, характеризующий агрегацию, f — вероятность нахождения элементов решеток в состоянии A или B, Z — координационное число, t — время. Дан анализ полученного ур-ния. В частном случае, при K = 1, оно переходит в ур-ние, предложенное Бюргерсом и Груном (РЖХим, 1958, 42535).

А. Золотаревский
76640. Переохлаждение воды и образование в ней центров кристаллизации. Мейсон (The supercooling and nucleation of water. Mason B. J.), Advances Phys., 1958, 7, № 26, 221—234 (англ.)

Обзор, включающий разделы: переохлаждение воды, содержащей инородные частицы; гетерог. кристаллизационные центры (КЦ); свойства КЦ; гомог. КЦ в переохлажд. воде; эксперим. доказательства переохлаждения воды ниже -40°.

Л. Громов
76641. Некоторые теоретические соображения относительно азотной кислоты как центрообразователя при конденсации водяных паров. Мукхерджи (Theoretical consideration on nitric acid as condensation

nucleus. Mukherjee A. K.), Indian J. Meteorol. and Geophys., 1958, 9, № 1, 91—92 (англ.)

NO и NO_2 являются эффективными зародышеобразователями при конденсации туманов. Эти окислы, реагируя с кислородом и водяными парами, дают HNO_3 , образующую зародыши капель с начальными размерами 10^{-7} — 10^{-5} см. Слабоокислая р-ция осадков, собранных в верхних слоях атмосферы, может объясняться присутствием HNO_3 .

Л. Громов

76642. Кристаллы инсулина. V. Образование центров кристаллизации и рост кристаллов инсулина.

VI. Анизотропный рост кристаллов инсулина. VII. Рост кристаллов инсулина. Шлихткрюль (Insulin crystals. V. The nucleation and growth of insulin crystals. VI. The anisotropic growth of insulin crystals. VII. The growth of insulin crystals. Schlichtkrull Jørgen), Acta chem. scand., 1957, 11, № 3, 439—460; 484—486; № 7, 1248—1256 (англ.)

V. Измерялась конц-ия c_s растворенного инсулина (I) была в процессе его кристаллизации из р-ра NaCl . Кол-во выкристаллизовавшегося I определялось в стабилизированных образцах, в которых устанавливался общий объем, поверхность и распределение по размерам кристаллов. Общее число N, длина L, поверхность S и объем V кристаллов взаимно пропорциональны во время кристаллизации, за исключением начальной стадии. Линейная скорость роста кристаллов \dot{g} не зависит от размера кристаллов и пропорциональна $(c_s - c)^2$, с — конечная конц-ия растворенного I. Скорость образования центров кристаллизации пропорциональна произведению \dot{g} на N, L, S или V соответственно, исключая начальную стадию. Из эксперим. данных делается вывод, что центры кристаллизации образуются главным образом на поверхности кристалла. Образование центров возрастает при добавке в-в, увеличивающих поверхность.

VI. Изучена кристаллизация I свиньи в среде, содержащей тушь. Рост изолированных черных кристаллов продолжался и в неокрашенной среде. Отмечено, что отложение I по граням неравномерно. Анизотропный рост кристаллов указывает, по мнению автора, на асимметричное расположение атомов в ячейке. Скорость роста кристаллов пропорциональна $(c_s - c)^2$.

VII. При кристаллизации I отношение суммарной поверхности кристаллов к их общему объему остается постоянным в течение всего процесса кристаллизации, за исключением начальной стадии. Для I свиньи, кристаллизующегося из прозрачного р-ра, содержащего цитрат натрия и ацетон, скорость кристаллизации выражается ур-нием $dC/dt = 2,8 \cdot 10^{-7} C (95,8 - C)^2$, где C — процентное кол-во кристаллич. фракции I. Линейная скорость роста кристаллов $\dot{g} = 1,1(c_i - 0,066)^2$ м/мин, где c_i — конц-ия I в ммоль/л. Мол. вес M = 5778. Часть IV см. РЖХим, 1958, 73072.

М. Баранов

76643. О выводах Д. С. Коржинского, связанных с правилами фаз. Александров И. В., Геохимия, 1958, № 3, 280—282

Дискуссионная статья (см. Коржинский Д. С., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1949, № 2; Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд. АН СССР, 1957).

76644. Дифференциальный термический анализ. Мерфи (Differential thermal analysis. Murphy C. B.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 867—872 (англ.)

Обзор. Библ. 135 назв.

76645. Влияние атомной концентрации хрома, молибдена и вольфрама на свойства твердых растворов никеля. Корнилов И. И., Домотенко Н. Т., Докл. АН СССР, 1958, 120, № 2, 311—313

Измерены постоянные решетки, электропроводность, твердость и жаропрочность твердых р-ров Ni, содержащих 4—10 ат. % Cr, Mo или W. Параметры решетки и уд. электросопротивление последовательно возрастают при переходе от Cr к W. Последовательность влияния Cr, Mo и W на изменение твердости и жаропрочности не отвечает положению этих элементов в периодической системе; максим. прочность р-ру Ni сообщает Mo. Авторы указывают, что на первые два свойства влияет разность атомных диаметров, тогда как на два последующих — силы хим. связи. Д. Агеева

76646. Диаграмма равновесия барий — литий. Келлер, Канда, Кинг (Barium — lithium equilibrium system. Keller Douglas V., Jr, Kanda Frank A., King Aden J.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 6, 732—733 (англ.)

Методом термич. анализа исследованы солидус и ликвидус диаграммы состояния Ba — Li во всем интервале конц-ий. Найдена промежуточная фаза BaLi₂, плавящаяся инконгруэнтно при 156°. BaLi₂ образует с Li эвтектику при 70 вес. % Ba, плавящуюся при 143°. Твердых р-ров в системе не найдено. Параметры гексагон. ячейки BaLi₂: a_0 10,92, c_0 8,94 \pm 0,01 Å. Плотность найдена равной 1,75 \pm 0,5 г/см³, откуда следует, что в элементарную ячейку входит 6 молекул BaLi₂.

Резюме авторов

76647. Диаграммы состояния систем галлий — кадмий и галлий — цинк. Хейман, Предель (Die Zustandsbilder von Gallium-Kadmium und Gallium-Zink. Neumann Theo, Predel Bruno), Z. Metallkunde, 1958, 49, № 2, 90—95 (нем.; рез. англ.)

Методами дифференциального термич., рентгеновского, микроструктурного анализов и измерения твердости уточнены диаграммы состояния систем Ga — Cd (I) и Ga — Zn (II). Описана методика эксперимента. В системе I в интервале 27,5 и 77,3 ат. % Cd имеется разрыв растворимости в жидком состоянии с монотектич. горизонтально 282° и крит. т-рой смещения 295°. Эвтектич. точка соответствует 29,38° и 0,29 ат. % Cd. Растворимость Ga в твердом Cd < 1 ат. %, Cd в твердом Ga < 0,29 ат. %. Система II простая эвтектическая (25,4°, 3,7 ат. % Zn). Растворимость Zn в твердом Ga (20°) 0,85 ат. %. Результаты сравнены с литературными данными. Л. Витинг

76648. О термической устойчивости антимонидов алюминия, галлия и индия в жидком состоянии. Глазов В. М., Петров Д. А., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1958, № 4, 125—129

Дифференциальным термич. анализом с помощью пирометра Ле-Шателье — Саладена определены т-ры ликвидуса сплавов Al-Sb, Ga-Sb и In-Sb с содержанием 40—60 ат. % Sb и построены диаграммы плавкости. Исследована кинематич. вязкость η на вискозиметре, конструкция которого описана ранее (РЖХим, 1958, 53576). Расчет η по ф-ле для слабвязких жидкостей описан Е. Г. Швидковским (Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. ГИТТЛ, 1955). Сингулярные максимумы на диаграмме плавкости указывают, что хим. соединения AlSb, GaSb и ZnSb плавятся конгруэнтно, без заметной диссоциации при т-ре плавления. Анализ эксперим. данных для GaSb и ZnSb при помощи ур-ний зависимости динамич. вязкости от т-ры $\ln \eta = A + B/T$ и ур-ния Бачинского $1/\nu = 1/C - b/pC$, где C и b — постоянные, p — плотность, показывает, что при значительных перегревах в жидком состоянии изменяется характер хим. взаимодействия между частицами в связи с диссоциацией соединений. По-видимому, с этим же связан и процесс получения р — n-переходов при вытягивании слитков из расплава с различной скоростью. Предполагается перестройка структуры жидкости в предкристаллизационный пери-

од и образование областей ближнего порядка, близких по структуре к твердым соединениям. А. З.

76649. Свинец и его сплавы с кремнием. Сообщение I. Механические свойства сплавов свинца с кремнием. Тэрасава (Terasawa Masao), Япон. киндзю-ку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1958, 22, № 1, 1—3 (японск.; рез. англ.)

Проведено систематич. изучение сплавов Pb-Si с целью объяснения улучшения свойств Pb-сплавов при добавках Si и установления оптимальной конц-ии Si. Определены временное сопротивление разрыву и некоторые другие механич. свойства Pb-сплавов с добавками Si при обычной т-ре. Механич. характеристики резко улучшаются при увеличении содержания Si до 0,035 %.

Из резюме автора
76650. Акустические эффекты при фазовых переходах в системе свинец — олово. Борхерс, Кайзер (Akustische Effekte bei Phasenübergängen im System Blei-Zinn. Borchers Heinz, Kaiser Joseph), Z. Metallkunde, 1958, 49, № 2, 95—101 (нем.; рез. англ.)

Акустический метод исследования (наблюдение звуковых эффектов, связанных с изменением объема при кристаллизации и превращениях в твердом состоянии) применен к изучению системы Pb — Sn. С помощью усилителя и осциллографа на самопишущем приборе фиксировалось число звуковых эффектов (ЧЗЭ) и их частота. Фазовые границы отмечались резкими максимумами на кривых ЧЗЭ — т-ра и частота — т-ра для каждого состава. На основе полученных данных уточнены ликвидус и солидус системы. Отмечена чувствительность метода при установлении фазовых границ в твердом состоянии. Л. Витинг

76651. Некоторые закономерности возникновения метастабильных систем Fe — C сплавов и переход этих систем в стабильное состояние. Салли И. В., Ж. неорганич. химии, 1958, 3, № 4, 924—933

Обобщены результаты эксперим. исследования фазовых превращений, происходящих на поверхности сталей и чугунов при термообработке. Рассмотрены некоторые общие закономерности, связанные с возникновением метастабильных систем Fe — C сплавов, условий образования графита и цементита и перехода метастабильных состояний в стабильные, образования и распада мартенсита, а также влияние сильного переохлаждения на структуру поверхности чугуна.

А. Золотаревский

76652. О влиянии легирующих элементов на растворимость углерода в расплавленном железе. Самбонги, Отани, Тоита (On the effect of alloying elements on the solubility of carbon in molten iron. Sanbongi Koji, Ohtani Masayasu, Toita Koshi), Sci. Repts. Res. Insts. Tohoku Univ., 1957, A9, № 2, 147—158 (англ.)

Определена растворимость углерода в системах Fe — C — Si, Fe — C — Cr и Fe — C — Mn при 1540°. Обнаружена связь между влиянием легирующего элемента на растворимость C и положением его в таблице Менделеева. При возрастании атомного номера элементов 2-го короткого (Al, Si, P, S) и 1-го длинного периода (V, Cr, Mn, Fe, Ni) растворимость C уменьшается. Последовательность в степени влияния указанных элементов совпадает с последовательностью их карбидобразующей способности. Отмечена аналогия в поведении расплавов Fe — C — X и Fe — N — X. Обсуждается также влияние легирующих элементов на коэф. активности углерода γ_C в расплавах Fe — C — X. Проведен статистич. расчет растворимости C в тройных расплавах; результаты сравниваются с эксперим. данными. Влияние присадок на растворимость углерода N_C в четверных расплавах Fe — C — X₁ — X₂ рассчитывается по ф-ле $N_C - N_C^0 =$

76659. К вопросу образования непрерывных рядов твердых растворов в системах, образованных карбидами, нитридами, боридами и силицидами металлов переходных групп. Котельников Р. Б., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 4, 841—846

На основе анализа опубликованных эксперим. данных по системам твердых тугоплавких металлич. соединений составлена таблица, где систематизированы условия, необходимые для образования непрерывных твердых р-ров для компонентов различного типа. Приведены данные о характере взаимодействия компонентов в карбидных, нитридных, карбидно-нитридных, боридных и силицидных системах металлов переходных групп. На основании изложенных условий рассмотрена возможность образования непрерывных твердых р-ров в неизученных системах.

А. Золотаревский

76660. Некоторые свойства сплавов боридов тугоплавких металлов переходных групп. Меерсон Г. А., Самсонов Г. В., Котельников Р. Б., Войнова М. С., Евтеева И. П., Красненкова С. Д., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 4, 898—903

Исследованы системы $TiB_2 - CrB_2$, $TiB_2 - W_2B_5$ и $ZrB_2 - CrB_2$. Исходные бориды получены по методу, описанному ранее (РЖХим, 1955, 38339). Образцы сплавов готовились спеканием смесей порошков боридов методом горячего прессования в графитовых пресс-формах с последующим отжигом в вакууме при $\sim 2000^\circ$. На основании данных металлографич. и рентгенографич. анализов, а также по результатам измерения микротвердости фаз и электропроводности сделано заключение, что в системе $TiB_2 - CrB_2$ образуются непрерывные твердые р-ры, а в системах $TiB_2 - W_2B_5$ и $ZrB_2 - CrB_2$ имеет место ограниченная растворимость. Растворимость TiB_2 в W_2B_5 и W_2B_5 в TiB_2 не превышает соответственно 10 и 5 мол.%. Растворимость CrB_2 в ZrB_2 незначительная. Приведены сводка данных измерения физ. свойств и диаграммы состав — свойство исследованных боридов.

А. Золотаревский

76661. Система $CaO - TiO_2$. Кокко (Il sistema $CaO - TiO_2$. Cocco Antonio), Rend. Semin. Fac. sci. Univ. Cagliari, 1955, 25, № 3—4, 164—173 (итал.)

Микроскопическим и рентгенографич. исследованием обнаружены соединения $CaO \cdot TiO_2$ и $3CaO \cdot TiO_2$, образующиеся выше 1480° . Результаты настоящей работы опровергают данные предыдущих исследователей (Wartenberg H. и др., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1937, 230, 257) о существовании соединений $2CaO \cdot TiO_2$ и $3CaO \cdot TiO_2$ и о наличии широкой области твердых р-ров в системе (Tanaka Y., J. Chem. Soc. Japan, 1940, 61, 345; Goldschmidt H. J., Rait I. R., Nature, 1943, 152, 356). На основании эксперим. данных намечена диаграмма состояния до 1700° .

По резюме автора

76662. Вязкость и плотность системы $V_2O_5 - PbO$. Зязев В. Л., Есин О. А., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 6, 1381—1385

Изучена температурная зависимость вязкости η и плотности ρ чистых V_2O_5 и PbO и 3 их сплавов с содержанием PbO 28,3—88,9 вес.%. Визуальные наблюдения расплавов установили их достаточную жидкотекучесть, что позволило измерять кинематич. вязкость ν методом Швидковского (Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов, М., Гостехтеориздат, 1955) в разработке для слабовязких расплавов. Для пересчета данных по ф-ле $\eta = \nu \rho$ проведены спец. опыты по определению ρ расплавов путем измерения температурных изменений объема расплава с помощью фиксации положения его уровня по схеме, описанной ранее (РЖХим, 1958, 38770). Значения ρ и ν понижаются с повышением т-ры. Ход изотерм при 800, 1000 и 1200° показывает, что, наряду с общим

увеличением ρ при повышении содержания PbO в сплаве с 68% PbO имеется четкий минимум ρ , а при 79,7% PbO — слабый перегиб кривых. Это может служить указанием на наличие группировки атомов, близких к составам $V_2O_5 \cdot 2PbO$ и $V_2O_5 \cdot 3PbO$. Абс. величина энергии активации вязкого течения близка к энергии активации проводимости. Коэф. n из ф-лы $\eta \cdot T = const$ для сплавов, соответствующих указанным хим. соединениям и соединению $V_2O_5 \cdot 8PbO$, меньше 1.

А. Золотаревский

76663. Тепловое расширение стекол системы $Li_2O - Al_2O_3 - B_2O_3$. Безбородов М. А., Улазовский В. А., Докл. АН БССР, 1958, 2, № 1, 7—10

Экспериментально исследована часть системы $Li_2O - Al_2O_3 - B_2O_3$, прилегающая к Al_2O_3 -углу концентрационного треугольника. Состав стекол (мол.%): B_2O_3 3,48—33,63, Al_2O_3 23,72—39,36, Li_2O 33,55—72,78. Коэф. линейного расширения стекол при α 20—400° лежит в пределах $(63,0 - 101,1) \cdot 10^{-7}$. Рассчитаны парц. числа ($\alpha \cdot 10^{-7}$), оказавшиеся равными для Li_2O 424, Al_2O_3 39, B_2O_3 66. Полученные данные показывают, что в изученной системе нет стекол с малыми тепловыми расширениями.

А. Золотаревский

76664. Исследование равновесий в системах, образованных двуокисью циркония и окисью кальция с окислами железа. Фишер, Гофман (Gleichgewichtsuntersuchungen in den Systemen des Zirkonoxyds und Kalziumoxyds mit Eisenoxyden. Fischer Wilhelm Anton, Hoffmann Alfred), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, 28, № 12, 771—776 (нем.)

Методами рентгенографич. ($Co-K_\alpha$) и микроструктурного анализов установлены границы растворимости Fe_2O_3 (I) и FeO в твердых р-рах (TP) $ZrO_2 - CaO$. Отжиг образцов производился в аргоне при т-рах 1450—1600° в течение 1—6 час. затем образцы закалялись в воде. TP с 18 мол.% CaO при 1450° растворяет 8,5 мол.% I или 12,5 мол.% FeO . При этом постоянная решетки TP уменьшается с 5,133 до 5,100 Å или до 5,114 Å соответственно; при 1200° в нем растворяется 5 или 7,5 мол.% и при 1000° 1 или 2,5 мол.% I или FeO соответственно. В образцах TP (от 27,5 до 50,0 мол.% CaO , 1450°) при добавлении > 20 мол.% FeO отмечено образование эвтектики.

Л. Виткин

76665. Изучение системы окись железа — кремнезем — вода при низких парциальных давлениях кислорода. Флашен, Осборн (Studies of the system iron oxide — silica — water at low oxygen partial pressures. Flaschen S. S., Osborn E. F.), Econ. Geol., 1957, 52, № 8, 923—943 (англ.)

Система $Fe_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ при низких парц. давлениях O_2 и высоких парц. давлениях H_2O исследовалась в интервале 200—600°. Эксперименты велись в автоклаве емк. 4 мл, куда помещалась навеска в несколько десятых г и нужное кол-во H_2O ; закрытый сосуд на несколько дней или недель помещался в печь с контролируемой т-рой, после чего быстро охлаждался. Продукты р-ции исследовались микроскопически и рентгенографически. $FeSiO_2$ в форме гриналита (I) и миннезотита (II) оказался стабильным до 470—480°, далее I диссоциирует на II + фаялит (III) + H_2O , а II на кварц + III + H_2O . III стабилен в интервале 250—925°, ниже 250°, реагируя с H_2O , образует I + магнетит (IV). Можно указать следующие границы существования модификаций: до 250° IV + I, 250—470° I + III, 470—480° III + II, > 480° III + кварц. Результаты исследования смесей представлены в тетраэдре $FeO - Fe_2O_3 - SiO_2 - H_2O$.

Д. Агеева

76666. О продуктах дегидратации гипса. Кане, Шатлен (Sur les produits de déshydratation du gypse. Cano R., Chatelain P.), Bull. Soc. franc. minéral. et cristallogr., 1958, 81, № 1-3, 10—11 (франц.)

Рентгеновское исследование порошков сульфата кальция обнаружило только 3 модификации: гипс, растворимый ангидрит ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) с переменным содержанием ($x = 0,04-1$) цеолитной воды и нерастворимый ангидрит. Этим отрицается существование модификации полугидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). Д. Агеева 76667. Методика определения кристаллизационной воды кристаллогидратов с применением радиоактивных изотопов. Милютин Н. А., Исакова Р. А., Тарабаев С. И., КазССР Ғылым Акад. хабаршысы, Вестн. АН КазССР, 1958, № 3, 84—89 (рез. каз.).

Проведено определение свободной и кристаллизационной воды методом третьего компонента, в качестве которого применяется радиоактивное в-во («метки»), прибавляемое в систему в незначительном количестве. Во избежание адсорбции «метки» твердой фазой поверхность осадка насыщалась тем же в-вом, но не радиоактивным («носителем»). Обязательным условием метода должны быть полная индифферентность добавки по отношению к р-ру и осадку и отсутствие изотопного обмена между добавкой и одноименным ионом, адсорбированным на поверхности осадка. Экспериментально метод проверен на $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В первом случае добавка Ca^{40} в р-ре CaCl_2 не отвечала условиям индифферентности. Во втором случае (добавка Zn^{65} в р-ре ZnSO_4) получено вполне удовлетворительное совпадение опытов между собой и с действительным содержанием кристаллизационной воды. Е. Кремлева

76668. Термодинамика твердых растворов $\text{CsCl} - \text{RbCl}$ при 25°. Макаров Л. Л., Власов Ю. Г., Докл. АН СССР, 1958, 120, № 1, 111—113

Изучены термодинамич. свойства твердого р-ра $\text{CsCl} - \text{RbCl}$ в системе $\text{CsCl} - \text{RbCl} - \text{H}_2\text{O}$. Равновесие между жидкой и твердой фазами достигалось по методу Хлопина изотермич. снятием пересыщения, твердые фазы анализировались по Шрейнемакерсу. При анализе применялись радиоактивные изотопы Rb^{86} и Cs^{134} . Упругость паров воды над р-рами определялась изотермич. методом. Разрыв растворимости в твердых р-рах $\text{CsCl} - \text{RbCl}$ наблюдается в пределах 10,7—33,3 мол. % CsCl . Рассчитаны хим. потенциалы $\Delta\mu_{\text{CsCl}}$ и $\Delta\mu_{\text{RbCl}}$ и изменения свободной энергии ΔF при образовании твердого р-ра. Образование твердого р-ра идет при условии $\partial\Delta F/\partial x_2 < 0$, где x_2 — мол. доля растворенного в-ва. Состав насыщ. твердых р-ров может быть определен через коэф. активности обоих компонентов. Д. А.

76669. Система хлорат натрия — хлорид натрия — вода при различных температурах. Ой, Купман (The system sodium chlorate—sodium chloride—water at various temperatures. Oey Thomas S., Koorman Donald E.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 6, 755—756 (англ.)

Методом изотермич. растворимости при помощи описанной ранее аппаратуры изучена система $\text{NaClO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$. Построены изотермы растворимости для т-р 25, 35 и 45°. Единственными твердыми фазами системы являются NaClO_3 и NaCl . Д. Агеева

76670. Изучение комплексобразования в системе $\text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ методами физико-химического анализа. Дейч А. Я., Ж. неорг. химии, 1958, 3, № 6, 1465—1467

По данным плотностей d , вязкости, объемных изменений и микрофотографирования кристаллов исследована система $\text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 20 и 30° при конц-ии исходных р-ров 1,7 моль/л. Измерены с точностью до 0,5° т-ры смесей в момент смещения исходных р-ров. Методика исследования описана ранее (РЖХим, 1957, 68380). Отклонения d от аддитивности указывают на образование в системе мол. соединения

$\text{H}_2[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]$ при мольном соотношении компонентов 1:1. Характер объемных изменений в системе подтверждает положение, установленное ранее (Яцимирский К. Б., Заславский И. И., Ж. общ. химии, 1950, 20, № 3, 391), о том, что если один из компонентов системы в индивидуальном состоянии является сильным электролитом, то при образовании хим. соединения в системе наблюдается расширение. А. Золотаревский

76671. Последовательная кристаллизация эвтектик при термографическом исследовании водно-солевых систем. Черногоренко В. Б., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 3, 292—297

При термографич. исследовании системы $\text{K}_2\text{Cl}_2 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ с применением больших скоростей охлаждения вместо кристаллизации тройной эвтектики наблюдалась раздельная кристаллизация двух двойных эвтектик. Д. А.

76672. Хлорная кислота и ее производные. VI. Двойная система моногидрат хлорной кислоты — уксусная кислота. Зиновьев А. А., Бабаева В. П., Ж. неорг. химии, 1958, 3, № 6, 1428—1432

Визуально-политермическим и термографич. методами определены т-ры начала кристаллизации в системе $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) — CH_3COOH (II). Уд. вес. d и вязкость η в системе I—II определены при 20—50°. Изотермы d не дают указаний на существование определенных соединений. Изотермы η при 20° имеют плоский максимум при ~ 34 мол. % I, что указывает на существование соединения $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, степень диссоциации которого при повышении т-ры увеличивается (кривые при 35 и 50°). Построена диаграмма плавления системы I—II. В системе имеются 2 эвтектики, т-ры плавления которых близки и лежат около —99 и —105° соответственно. При —24,5° I обнаруживается превращение в твердом состоянии, природа которого не выяснена. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 70308.

А. Золотаревский

76673. Экстракция нитратов три-*n*-бутилфосфатом.

Часть 3. Экстракция индикаторных количеств. Хесфорд, Мак-Кей (The extraction of nitrates by tri-*n*-butyl phosphate (TBP). Part 3. Extraction at trace concentrations. Hesford E., McKay H. A. C.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 4, 573—586 (англ.)

На основании литературных данных и результатов собственных работ разработана теория экстракции с применением в качестве экстрагента р-ров три-*n*-бутилфосфата (I) в малополярных растворителях. Авторы полагают, что металлы в фазе I существуют преимущественно в форме $\text{M}(\text{NO}_3)_p \cdot q \text{ I}$. Константа равновесия K_c р-ции $\text{M}^{p+}(\text{водн.}) + p\text{NO}_3^-(\text{водн.}) + q \text{ I}(\text{орг.}) \rightleftharpoons \text{M}(\text{NO}_3)_p \cdot q \text{ I}(\text{орг.})$ может быть выражена через коэф. распределения α_M при помощи ур-ний, учитывающих активности компонент как водн., так и орг. р-ра. $\text{M}(\text{NO}_3)_p$ извлекаются в орг. фазу в виде металлосольватов: $(\text{Zr}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Th})(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{ I}$, $(\text{U}, \text{Np}, \text{Pu})\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ I}$, $(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Th}, \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Am})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{ I}$. Отклонения от предельного закона распределения $\partial \lg \alpha_M / \partial \lg C = q$, где C — конц-ия I, выраженная в об. % вызваны неидеальностью орг. фазы в области высоких конц-ий I. Термодинамич. расчетом показано, что в зависимости от C численное значение $\partial \lg \alpha_M / \partial \lg C$ лежит в пределах $q = -0,06 C$ и $q = +0,02 C$. Факторы, определяющие α_M в присутствии неэкстрагируемого нитрата (высаливателя), учитываются ур-нием $\alpha_M = \text{const}/(C_I - C_{\text{HNO}_3(\text{орг.})})^q$, где C_I — мол. конц-ия I. Получено удовлетворительное совпадение найденных экспериментально и вычисленных значений α_M при экстрагировании нитратов Pu^{4+} , UO_2^{2+} , Tm^{3+} и Y^{3+} из р-ров при суммарной конц-ии $\text{HNO}_3 + \text{LiNO}_3$, равной 2 М. Коэф. разделения

а для пары экстрагируемых нитратов описывается уравнением $\Delta\lg \alpha_m = \Delta\lg K_c$. Приведены некоторые типичные кривые, показывающие изменение α для пары нитратов, имеющих одинаковые p и q , в зависимости от концентрации HNO_3 в органич. фазе. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 37165. А. Соловкин

76674. Образование комплексных соединений между мочевиной и галогенидами щелочноземельных металлов. X. Система $\text{SrX}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (электропроводность и вязкость). Панде, Бхатнагар (Formation of complex compounds between urea and alkaline earth halides. X. The system $\text{SrX}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (conductivity and viscosity). Pandey C. S., Bhatnagar M. P.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 295, № 1-2, 138-144 (англ.; рез. нем.)

Удельная электропроводность κ , относительная вязкость η (при вязкости H_2O , равной 1) и плотности трех систем: $\text{SrX}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (I) — H_2O (где X = Cl, Br или J) — измерены в широком диапазоне концентраций при $25 \pm 0,05^\circ$. Результаты представлены в виде таблиц и графиков, построенных в координатах состав — свойство, причем состав выражен числом cm^3 1,0—2,0 M p-ра I, прибавленного к 10 cm^3 0,5—1,0 M p-ра SrX_2 . Изменения плотности в зависимости от концентрации p-ра представлены прямыми, наклонными к оси состава. На кривых κ и η всех систем имеются четкие изломы, отвечающие образованию в p-рах четырех соединений: $\text{SrX}_2 \cdot \text{I}$, $\text{SrX}_2 \cdot 2\text{I}$, $\text{SrX}_2 \cdot 3\text{I}$, $\text{SrX}_2 \cdot 4\text{I}$. Опровергнуты имеющиеся в литературе (de Carli F., Atti. Reale Accad. Lincei, 1932, 15, 747) данные об образовании в системе $\text{SrBr}_2 - \text{I} - \text{H}_2\text{O}$ лишь одного соединения состава $\text{SrBr}_2 \cdot 4\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 64039. И. Соколова

76675. Взаимная растворимость в системе алифатический первичный амин — вода — соль. Аракава, Кавагучи (Aragawa Sozaburo, Kawaguchi Taro), Якугаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1958, 78, № 2, 148-151 (японск.; рез. англ.)

Измерена при 30° взаимная растворимость в системах с областью расслаивания алифатич. первичный амин — вода — соль. Исследовались амины: пропила-, бутил-, амил-, гексил- и гептиламин, и соли: K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , KCl и NaCl . Зависимость между концентрациями (в мол. долях) соли в нижнем слое и амина в верхнем слое выражается прямыми линиями. Тенденция к дегидратации у исследованных аминов понижается в ряду гептил-, гексил-, амил-, пропиламин. Установлены некоторые закономерности в дегидратирующей способности солей.

По резюме авторов **76676.** Растворимость сернистого свинца в смешанном растворителе третичный бутиловый спирт-вода. Коидзуми, Миямото, Ватанабэ (Koizumi Ei, Miyamoto Hiroshi, Watanabe Shouzo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 8, 1155-1158 (японск.) При концентрации $\text{трет-С}_4\text{H}_9\text{OH}$ в воде 0 — 58,54% определены диэлектрич. проницаемость D и плотность p-рителя при t 20, 25 и 30° и вычислена растворимость PbSO_4 по формуле $\ln(c_0/c_1) = (Z^2 e^2 / 2RT r_c) N(1/D_1 - D_0) - (Z^2 e^2 / 2kT) \sqrt{8\pi N Z^2 e^2 / 10^9 kT} (c_1^{1/2} / D_1^{3/2} - c_0^{1/2} / D_0^{3/2})$ (1), где Z — валентность, e — заряд. Вывод уравнения см. Koizumi Ei, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1947, 67, 19). Растворимость PbSO_4 определена также эксперим. путем (колориметрически, переводом PbSO_4 в PbS); расхождение $\pm (0,0013 - 0,1818) \cdot 10^{-6}$ моль/л. Из уравн. (1), если предполагать, что при $t = \text{const}$, $r_c = \text{const}$ (радиус сольватации), $\lg c$ (конц-ия) в интервале $D = 80 - 55$ приблизительно пропорционален $1/D$. В случае $D \leq 55$ получается большее расхождение. Из уравн. (1) вычислены величины r_c . Ли Мен-юн

76677. Реакции с участием твердых органических веществ. X. Метод составления диаграмм состояния двойных органических систем, при сплавлении которых возможны последовательные реакции. Глау-ман М. Х., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 388-393 (рез. англ.)

Описаны введенные в метод Рейнгольда (Reinholdt H., J. prakt., 1925; Rheinholdt H., Kirchseisen M., J. prakt., 1926, 112, 187; 113, 199) усовершенствования, позволяющие получать диаграммы состояния двойных органич. систем, в которых возможны р-ции, идущие параллельно или последовательно. Таким образом получены диаграммы «таяния — плавления» систем, образованных ангидридами органич. к-т (А) и органич. аминами (В): фталевый ангидрид (I) — *n*-толуидин, I — *n*-хлоранилин, I — *o*-нитроанилин (*o*-II), I — *m*-II, I — *n*-II, I — 4-аминоантипирин, I — 2-аминотиазол, I — α -нафтиламин, I — *o*-аминобензойная к-та (*o*-III), I — *n*-III, янтарный ангидрид (IV) — *m*-III, IV — *n*-III. Все диаграммы относятся к типу А — АВ — В, где АВ — *N*-ариламинные к-ты, а не соответствующие им к-ты, образующиеся обычно путем циклизации этих к-т при длительном сплавлении А и В. См. также РЖХим, 1954, 23214; 1956, 12437; 1957, 23568, 37208, 65724, 76642. И. Соколова

76678. Вязкости и плотности растворов метанол-толуол вплоть до их нормальных температур кипения. Хаммонд, Говард, Мак-Аллистер (Viscosities and densities of methanol-toluene solutions up to their normal boiling points. Hammond L. W., Howard Katherine S., McAllister R. A.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 5, 637-639 (англ.)

Кинематическая вязкость ν и плотность ρ p-ров метанол-толуол измерены при $20-80^\circ$, показатели преломления p-ров — при 25° . Измерения ρ проводились по описанной ранее (РЖХим, 1958, 13879) методике. ν измерялась при помощи вискозиметра Каннона — Уббелюде. Значения ν при увеличении содержания метанола в смеси проходят (при данной *t*-ре) сначала через минимум, а затем через максимум. С. Бил

76679. Физико-химический анализ системы этилендиамин — аллиловое горчичное масло. Дианов М. П., Трифионов Н. А., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 872-875

В системе этилендиамин — аллиловое горчичное масло измерены вязкость (при 40°), плотность (при 40°), показатель преломления (при 35°), *t*-ры кипения (при p 100 и 200 мм рт. ст.) и состав пара в равновесии с p-ром при 100 мм рт. ст. Изотерма вязкости состоит из двух выпуклых к оси состава ветвей, пересекающихся на остром сингулярном максимуме на ординате 66,7 мол.% горчичного масла; в этой точке вязкость системы ($\eta^{40} = 610,97$ пуазы) в 80 275 раз превосходит вязкость этилендиамина. Изотермы плотности и показателя преломления также характеризуются максимумами при 66,7 мол.% горчичного масла. Кривые *t*-ры кипения состоят из двух ветвей, выпуклых к оси конц-ий, пересекающихся в сингулярной точке, положение которой не меняется с изменением давления. Сопоставление кривых изученных свойств показывает, что сингулярные точки на них отвечают соединению $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_5\text{CNS}$, которое в обычных условиях находится в недиссоциированном состоянии. С. Бил

76680 К. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара. Изд. 2-е, доп. Тимрот Д. Л., Рихкин С. Л., Сирота А. М., Варгафтик Н. Б. М. — Л., Госэнергоиздат, 1958, 108 стр., илл., 15 р.

76681 К. Таблицы термодинамических свойств горючих газов. (Жаньциды желесинчжыбяо). У Чжун-

Хуа. Пекин, Касюэ чубаньшэ, 1957, 92 стр., илл., 180 илюм (кит.)

76682. Д. Влияние разброса данных по теплоемкости на константу равновесия и определение теплоемкостей боридов некоторых металлов. Вендрих М. С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т цветн. мет. и золота, М., 1958

См. также: Фазовые переходы 76416, 76421, 76422, 76436, 76437, 76485, 76499, 76916, 80071, 80073. Термодинамика: кристаллов 76265, 76267, 76268, 76273, 76845, 77895, 80037, 80086. Термодинамика: жидкостей 76491, 76524, 76553; газов 76572. Ур-ния состояния 76841. Равновесия 76786, 76789, 76822. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 76480, 76683, 76811, 76816; неорганич. 76547, 76555, 76796, 76942; органич. 76359, 76381, 76392, 76397, 76435, 76785, 76789, 76794. Приборы и методы 77419, 77422, 77424—77431. Экстракция в системе жидкость — жидкость 77937. Термодинамика сокращения каучука 80076. Термодинамика резины в растянутом состоянии 80077. Энтропии сетки цепей 80080; дифференциально-термич. анализ смол 80096

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы Х. С. Багдасарян, А. С. Соколик, А. Б. Шефтер

76683. О вычислении скорости распада двухатомных молекул. Никитин Е. Е., Докл. АН СССР, 1958, 119, № 3, 526—529

Процесс термич. распада 2-атомных молекул рассматривается как многостадийный, заключающийся в ступенчатом колебательном возбуждении молекул и в последующей диссоциации. В предположении, что при каждом столкновении происходит только одноквантовое возбуждение или дезактивация, а переход в непрерывный спектр осуществляется только с самых верхних колебательных уровней, рассчитана константа скорости термич. распада 2-атомных молекул. Теоретич. и эксперим. величины констант скорости распада k_2 находятся в удовлетворительном согласии.

Е. Никитин

76684. Подвижности ионов в посторонних газах. Далгарно, Мак-Дауэлл, Вильямс (The mobilities of ions in unlike gases. Dalgarno A., McDowell M. R. C., Williams A.), Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1958, A250, № 982, 411—425 (англ.)

Рассчитана подвижность одноатомных ионов в посторонних газах. Сечение для диффузии Q рассчитывалось по квантовомеханич. ф-лам, причем фазы рассеяния находились в квазиклассич. приближении, а потенциал взаимодействия ион — атом приближенно аппроксимировался в виде $V(R) = -ae^2/2R^4$ при $R > q$ и $V(R) = \infty$ при $R < q$ (a — поляризуемость атома газа). Показано, что Q приближенно совпадает с классич. сечением захвата πq^2 . Вклад траекторий с $R > q$ (p — прицельный параметр) составляет в большинстве случаев лишь ~ 5%. Близкодействующие силы начинают влиять на подвижность только при высоких т-рах, когда сечение захвата становится сравнимым с газокинетич. сечением. Эксперим. величины подвижности различных ионов в Хе, Кг и Аг очень хорошо (точность 2%) совпадают с теоретическими. Для Не и Ne хорошее совпадение получается при учете добавочного слабого экспоненциального отталкивания, обусловленного обменными силами. Показано, что подвижность атомных ионов в мол. газе определяется в основном поляризационным, а не квадрупольным взаимодействием ион — молекула.

Е. Никитин

76685. Неадиабатические реакции. Эйринг, Стюарт, Парлин (Diabatic reactions. Eyring Henry, Stewart George, Parlin Ransom B.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 1, 72—78 (англ.)

Рассмотрено применение теории абс. скоростей р-ций к неадиабатич. р-циям, вероятность которых дается ф-лой Ландау — Ценера. Неадиабатич. р-ции классифицированы в соответствии с числом свободных валентностей, участвующих в хим. превращении. Сюда, в частности, относится тушение флуоресценции при электронной дезактивации. Обсуждается возможность нарушения равновесного распределения при многостадийных процессах и справедливость теории переходного комплекса при расчетах состава продуктов для р-ций, протекающих в масс-спектрографе. Е. Никитин

76686. Рассмотрение кинетики двухстадийных реакций второго порядка с общим фактором. Риггс (Kinetic treatment of two-stage second-order consecutive reactions with a common factor. Riggs N. V.), Austral. J. Chem., 1958, 11, № 1, 86—90 (англ.)

Принтегрированы ур-ния кинетики р-ций $A + B \rightarrow AB$, $AB + B \rightarrow BAB$. Исследована зависимость промежуточного продукта от времени и конц-ии исходных в-в и продуктов р-ции.

Е. Никитин

76687. Рассмотрение кинетики последовательных конкурирующих реакций второго порядка. Браун, Коллер (Kinetic treatment of consecutive second-order reactions with a concurrent reactions. Brown R. D., Collier B. A. W.), Austral. J. Chem., 1958, 11, № 1, 90—93 (англ.)

Принтегрированы ур-ния кинетики $A + B \rightarrow C$, $B + C \rightarrow D$, $B \rightarrow$ продукт, при условии, что последняя р-ция является 2-го, 1-го или нулевого порядка относительно конц-ии В.

Е. Никитин

76688. Химическая релаксация в воздухе, кислороде и азоте. Камак, Камм, Фелдман, Рекс, Петти (Chemical relaxation in air, oxygen and nitrogen. Camac M., Camm J., Feldman S., Keck J., Petty C.), Preprint. Inst. Aeronaut. Sci., 1958, № 802, 1—20 (англ.)

Методами УФ-поглощения во фронте ударной волны (А), излучения сжатого газа (Б) и угла Маха (В) определены константы скорости рекомбинации k атомов кислорода и азота в чистых газах, в атмосфере Аг и в воздухе при 3000—5000° К. Константа k для Аг в чистых газах, определенная методами А и Б, имеет порядок 10^{15} см⁶/моль² сек, а для рекомбинации в Аг она меньше в ~ 10 раз. Величины k в воздухе и в чистых газах, определенные методом В, имеют порядок 10^{17} см⁶/моль² сек. Для объяснения высокого значения k в воздухе предположено, что хим. релаксация заключается в ряде последовательных р-ций: $O_2 + M \rightleftharpoons O + O + M$, $NO + M \rightleftharpoons N + O + M$, $N_2 + M \rightleftharpoons N + N + M$, $O + N_2 \rightarrow NO + N$, $O + NO \rightarrow O_2 + N$. Константа скорости р-ции $O + O + Ag \rightarrow O_2 + Ag$ уменьшается с ростом т-ры, приблизительно как $1/T^2$.

Е. Никитин

76689. Изокинетическая температура. Посаккер (The isokinetic temperature. Pausacker K. H.), Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 1958, 25, № 3, 128—129 (англ.)

Отмечается, что выводы о механизме органич. р-ций родственных соединений часто делаются на основании сравнений констант скоростей этих р-ций при одной т-ре. Обращается внимание на тот факт, что такое сравнение должно быть сделано в широком интервале т-р, поскольку для родственных реагентов существует изокинетич. т-ра, при которой константы скоростей соответствующих р-ций мало различаются между собой.

Е. Никитин

76690. Механизм окисления простейших углеводородов. Семенов Н. И. (Mécanisme de l'oxydation des

hydrocarbures simples. Semenov N. N.), *Chimie et industrie*, 1958, 79, № 1, 3—10 (франц.; рез. англ., исп.).

Окисление углеводов является цепной р-цией, состоящей из следующих стадий: зарождения (I), развития (II), обрыва (III) и разветвления цепей (IV). Стадия II определяет продукты р-ции. При низких т-рах (фотохим. р-ция) основными продуктами являются гидроперекиси. С повышением т-ры начинают появляться альдегиды, и при $T > 300^\circ$ перекиси практически не образуются. Это объясняется конкуренцией р-ций перекисного радикала RO_2 , который или реагирует с RH , образуя гидроперекись $RO_2 + RH \rightarrow ROOH + R$, или распадается с предварительной изомеризацией, приводя к образованию альдегидов и спиртов: $C_2H_5OO \cdot \rightarrow CH_3 - O - O - CH_2 \cdot \rightarrow CH_2O + CH_3O \cdot$; $CH_3O \cdot + RH \rightarrow CH_3OH + R$. Изомеризация связана со значительной энергией активации и потому протекает при более высоких т-рах. Зарождение свободных радикалов может происходить путем взаимодействия O_2 с углеводородом $RH + O_2 \rightarrow R + HO_2$ или с альдегидом $RCHO + O_2 \rightarrow RCO + HO_2$ (1) с энергией активации, равной затрате энергии на эти процессы, т. е. без активационного барьера. Показано, что для ряда углеводов разветвление цепей осуществляется по р-ции (1). Зарождение свободных радикалов облегчается добавками активных в-в или с помощью ионизирующего облучения. С. Поляк

76691. Реакции алкильных радикалов с окисями металлов. I. Реакции этильных радикалов с трехоксидом молибдена. Брэдли, Мелвилл, Робб (The reaction of alkyl radicals with metal oxides. I. The reactions of ethyl radicals with molybdenum trioxide. Bradley J. N., Melville H. W., Robb J. C.), *Proc. Roy. Soc.*, 1956, A236, № 1207, 446—453 (англ.). Действие MoO_3 как в-ва, способного удалять из реагирующей смеси атомы H и алкильные радикалы, изучалось на примере р-ции присоединения атомов H к этилену. В продуктах этой р-ции масс-спектрометрически обнаружены кислородсодержащие соединения (C_2H_5OH и $(C_2H_5)_2O$). Обсуждаются возможные пути образования этих в-в. Э. Блумберг

76692. Константы скоростей при низких концентрациях. IV. Реакции атомарного кислорода с различными углеводородами. Форд, Эндоу (Rate constants at low concentrations. IV. Reactions of atomic oxygen with various hydrocarbons. Ford Hadley W., Endow Noboru), *J. Chem. Phys.*, 1957, 27, № 6, 1277—1279 (англ.).

Изучены р-ции атомов O (10^{-7} моль/л), генерируемых в разряде NO_2 с некоторыми углеводородами ($\sim 10^{-7} - 10^{-9}$ моль/л) в струе N_2 при общем давл. 1 атм. Методика эксперимента и способ расчета описаны ранее (сообщение III, РЖХим, 1958, 45977). Получены следующие значения констант скоростей (l моль $^{-1}$ сек $^{-1}$) для р-ций атомов O с углеводородами: бутаном $2,1 \cdot 10^7$, 3-метилпентаном $2,5 \cdot 10^8$, ацетальдегидом $3,2 \cdot 10^8$, этиленом $4,6 \cdot 10^8$, 1-бутеном $3,0 \cdot 10^9$, цис-2-пентеном $1,1 \cdot 10^{10}$, цис-2-бутеном $1,0 \cdot 10^{10}$, изобутеном $1,3 \cdot 10^{10}$. А. Гагарина

76693. Кинетика высокотемпературной реакции водород — бром. Левин (The high temperature kinetics of the hydrogen — bromine reaction. Levy Arthur), *J. Phys. Chem.*, 1958, 62, № 5, 570—574 (англ.).

Изучена кинетика р-ции между H_2 и Br_2 в стационарных условиях в струе при $600 - 1470^\circ K$. Показано, что механизм Христиансена, Герцфельда и Поланьи, установленный для низкотемпературной р-ции, сохраняется и при высоких т-рах. При вычислении константы скорости р-ции в уравнение Боденштейна и Линда введена поправка на диссоциацию Br_2 при высоких т-рах. Получены следующие значения констант

(см 3 /моль сек): $k(\text{экс.}) = 6,52 \cdot 10^{14} \exp(-40600/RT)$, $k_2 = 2,04 \cdot 10^{12} T^{1/2} \exp(-17280/R)$ (k_2 — константа скорости р-ции $Br + H_2$).

76694. «Некаталитическое» окисление аммиака. Эрдёш, Сабо (Az ammónia «nem-katalitikus» oxidációja. Erdőgh Mária, Szabó Zoltán), *Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl.*, 1956, 7, № 3-4, 325—330 (венг.).

Окисление проводилось в кварцевых сосудах. В присутствии большого кол-ва NH_3 и относительно большого кол-ва O_2 р-ция замедляется. При уменьшении содержания NH_3 от 50 до 40% скорость р-ции резко увеличивается. В чистых прокаленных сосудах начало р-ции не идет, т. е. активные центры р-ции на чистой прокаленной стенке отсутствуют. В дальнейшем адсорбция конечных продуктов, в первую очередь H_2O , уменьшает скорость рекомбинации активных центров, в результате чего р-ция начинает идти с возрастающей скоростью. Авторы считают, что первой ступенью р-ции окисления является разложение молекулы NH_3 на стенке. Д. Пюшпеня

76695. Интерпретация спектров некоторых пламен с точки зрения кинетики реакций. Нанкен, Томас, Ван-Тиггелен (Interpretation of some flame spectra in terms of reaction kinetics. Nenjuin G., Thomas P., Van Tiggelen A.), *Bull. Soc. chim. belges*, 1956, 65, № 11-12, 1072—1081 (англ.; рез. франц.).

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1957, 44085), измерены энергии активации образования радикалов OH , CH , C_2 , NH , NO и CO в пламенах $H_2 + N_2O$ (1); $NH_3 + O_2$; $NH_3 + N_2O$; $C_2H_4 + O_2$ и $C_2H_5Cl + O_2$. Брутто-энергия активации во всех случаях, кроме (1) (где метод неприменим), оказалась на 1—5 ккал меньше, чем E_{OH} ; это показывает, что носителем цепи является радикал OH . Р. Васильев

76696. Термическое разложение диэтилового эфира. I. Зависимость скорости от давления. Фриман, Данби, Хиншелвуд. II. Аналитический обзор продуктов реакции в зависимости от условий реакции. Данби, Фриман. III. Действие ингибиторов и механизм реакции. Фриман. IV. Образование цианидов и механизм реакции, индуцированной окисью азота. Фриман, Данби. V. Образование этилового спирта из диэтилового эфира и пиролиз этилового спирта. Фриман (The thermal decomposition of diethyl ether. I. Rate-pressure relations. Freeman G. R., Danby C. J., Hinshelwood Cyril. II. Analytical survey of the reaction products as a function of reaction conditions. Danby C. J., Freeman G. R. III. The action of inhibitors and the mechanism of the reaction. Freeman G. R. IV. Production of cyanides and the mechanism of nitric oxide-induced reaction. Freeman G. R., Danby C. J. V. The production of ethanol from diethyl ether and the pyrolysis of ethanol. Freeman G. R.), *Proc. Roy. Soc.*, 1958, A245, № 1240, 28—39; 40—48; 49—67; 68—74; 75—83 (англ.).

I. Изучено влияние давления ($C_2H_5)_2O$ (I), прибавления H_2 и инертных газов (ИГ) на неингибированную (р-ция А) и ингибированную (р-ция Б) окисью азота р-ции термич. разложения I при 525° . Во всех случаях константа скорости р-ции k вначале растет с ростом давления I, H_2 или ИГ на величину Δk , а затем при некотором давлении, ниже атмосферного, Δk резко падает или до некоторого небольшого значения m , или до нуля. Увеличение давления ИГ приводит к $\Delta k = m$ или $\Delta k = 0$ в зависимости от природы газа; CO_2 , C_2F_6 , SF_6 (1-я группа) приводят к $\Delta k = m$, He , Ne , Kr , Xe , N_2 , CF_4 (2-группа) — к $\Delta k = 0$. Влияние давления I на р-цию Б качественно такое же. В р-ции А Δk зависит

от P_1 и не зависит от P_1 . Прибавление даже больших кол-в H_2 не влияет на хим. состав продуктов р-ции. Для всех ИГ 1-й и 2-й групп $\Delta k_A : \Delta k_B \approx 2,5$ (в отсутствие ИГ $k_A : k_B = 4$); Δk растет с ростом мол. веса ИГ.

II. С помощью масс-спектрографии и парофазной хроматографии определялись продукты р-ции А и Б для начальных давлений I от 80 до 1000 мм рт. ст. на разных стадиях р-ции. Главные продукты р-ции: CH_3CHO , C_2H_6 , CO , CH_4 , C_2H_4 , H_2 , C_2H_5OH . Прибавление H_2 к I увеличивает скорость р-ции А на 10%; прибавление CF_4 к I понижает ее на 2%. Соответствующие значения для р-ции Б 8 и 5%. Нет существенных изменений в хим. протекании процесса как при изменении давления I, так и при добавлении H_2 и CF_4 . Изучена зависимость $d[P]/dP$ при различных условиях и отсюда определены факторы f для вычисления истинных констант скорости расщепления эфира и констант, полученных из зависимости $\Delta p/t$ ($f_{ср} = 0,77$).

III. Небольшие кол-ва NO снижают скорость термич. разложения I при 525° на ~ 75%. Большие кол-ва NO ускоряют р-цию. Для всех трех р-ций продукты в основном одни и те же. В р-ции с добавками NO наблюдаются большие кол-ва C_2H_4 , CO , H_2O , HCN , CH_3CN и других продуктов, содержащих N и C. Измерено потребление NO в р-циях с малыми (1) и большими (2) добавками NO. В случае р-ции (1) 1,4 молекулы I разлагается на каждую прореагировавшую молекулу NO (смесь 200 мм рт. ст. I + 360 мм рт. ст. NO), в случае (2) 16,5 молекулы (200 мм рт. ст. I + 9 мм рт. ст. NO); C_2H_6 , NO, а также их смесь снижают скорость разложения I до одного предела. Скорость р-ции (2) приблизительно пропорциональна P_1 и P_{NO} . Авторы считают, что наиболее вероятный механизм для максимально ингибированной р-ции — молекулярный, для неингибированной — цепной. Механизм цепной р-ции обсуждается. В случае р-ции (2), вероятно, генерируются радикалы при взаимодействии I с NO; частично может протекать и мол. разложение.

IV. Определялась зависимость образования CH_3CN (II) от $P_1^{1/2}$ при $P_1 = 200$ мм рт. ст. Скорость образования II растет с ростом P_{NO} ; в максимально ингибированной р-ции образуются ничтожные кол-ва II. Предложен и обсуждается цепной механизм расщепления NO и образования II, объясняющий рост расхода NO с ростом P_{NO} и регенерацию некоторого кол-ва NO, по крайней мере, в р-ции Б. Рост $d[II]/d[NO]$ пропорционален P_{NO} для $P_1 > 50$ мм рт. ст.; образование II приблизительно пропорционально $[NO]^{1/2}$ для больших P_1 и P_{NO} .

V. Доля образовавшегося C_2H_5OH (III) при термич. разложении I сильно меняется в зависимости от условий. Измерены константы скорости образования III (k_{III}) из I при различных условиях; k_{III} для р-ций А и Б практически одинаковы. Р-ция гомогенна, не ингибируется NO и C_2H_6 и на нее практически не действует прибавление H_2 и CF_4 . Авторы считают р-цию образования III мол. р-цией, протекающей через образование 4-членного активированного комплекса. Изучено разложение III при 525°. Найдено отношение f р-ции $C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$ (3) к f р-ции $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ (4). Для р-ции А $f = 3,6$, для р-ции Б $f = 0,25$ и для р-ции в присутствии большого избытка NO $f = 2,0$. Р-ция (3) ингибируется на 2%, (4) — на 30%. Большие добавки NO ускоряют р-цию (3) значительно сильнее, чем (4). Приведен и обсуждается цепной механизм пиролиза C_2H_5OH .

Ю. Лядова
76697. Особенности атомной галогенизации. VI. Конкурирующие реакции. Аккерман, Хильц,

Гольдфингер, Мартене (La specificité des halogenations atomiques. VI. Réactions de compétition. Ackerman M., Chiltz G., Goldfinger P., Martens G.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 5-6, 325-344 (франц.; рез. англ.)

Манометрически и путем спектрофотометрич. определений конц-ии Cl_2 по ходу превращения при 366—428° K измерены скорости W следующих фотохим. р-ций: $Cl_2 + C_2Cl_4$ (присоединение), $Cl_2 + C_2HCl_5$ (замещение H на Cl) и $C_2 + C_2Cl_4 + C_2HCl_5$ (конкуренция замещения и присоединения). Из полученных данных рассчитаны W для р-ций, включающих конкуренцию замещения — дегидрогалогенизации и дегидрогалогенизации — присоединения. Результаты согласуются со следующим механизмом для р-ции Cl_2 со смесью $C_2Cl_4 + C_2HCl_5$: $Cl_2 \rightarrow 2Cl$; $Cl + C_2Cl_4 \rightleftharpoons C_2Cl_5$; $Cl + C_2HCl_5 \rightleftharpoons HCl + C_2Cl_5$; $C_2Cl_5 + Cl_2 \rightleftharpoons C_2Cl_6 + Cl$; $2Cl + M \rightarrow Cl_2 + M$ (M — третья частица); $C_2Cl_5 + Cl \rightarrow C_2Cl_6$; $2C_2Cl_5 \rightarrow C_4Cl_{10}$. Определены отношения некоторых констант скоростей этих р-ций; при этом использованы величины W для р-ций присоединения при низких и высоких т-рах, а также для р-ции дегидрогалогенизации, полученные ранее (РЖХим, 1957, 40676). Часть V см. РЖХим, 1957, 44046.

Г. Королев
76698. Соответствие между энергиями локализации и полярографическими потенциалами полуволи ароматических углеводородов. Гивен (Correlations between localization energies and polarographic half-wave potentials of aromatic hydrocarbons. Given P. H.), Nature, 1958, 181, № 4614, 1001-1002 (англ.)

Отмечено существование линейного соотношения между полярографич. потенциалом полуволи $E_{1/2}$ ароматич. углеводородов и энергиями локализации. Это соотношение объясняется тем, что состояние системы, которое принимается в расчет при вычислении энергии локализации, может быть близко (вдоль реакционного пути) к переходному состоянию. В этом случае корень a векового ур-ния метода МО, соответствующий низшему незанятому л-электронному уровню ароматич. углеводородов, должен определять реакционную способность углеводорода при атаке свободным радикалом. Действительно, между a и логарифмом фактора скорости присоединения свободного радикала к углеводороду имеется линейная зависимость, а также между a и $E_{1/2}$.

С. Майрановский
76699. Аномальный случай катализа в жидкой фазе. I. Богданов Г. А., Петрова Г. Л., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 4, 746-755 (рез. англ.)

Ранее описанным газометрич. методом (Богданов Г. А., Ж. физ. химии, 1950, 24, 1450) изучалась кинетика каталитич. разложения нейтр. и кислых водн. р-ров H_2O_2 , содержащих хромат натрия (I) и сульфат никеля (II) различных конц-ий, соответственно c_1 и c_2 , в интервале 5—75°. Ионы никеля в кислых и нейтр. р-рах не катализируют разложение H_2O_2 , но оказывают активирующее действие, возрастающее с ростом т-ры, на каталитич. разложение H_2O_2 хроматом. При 25° в р-рах постоянных конц-ий H_2O_2 и I скорость р-ции разложения H_2O_2 v изменяется нелинейно с ростом c_2 , а в р-рах постоянных конц-ий H_2O_2 и II она изменяется сложным образом с ростом c_1 . В области малых c_1 наблюдается зависимость $v = kc_1^2$; v проходит через резкий максимум при $c_1 = 2,5 \cdot 10^{-3}$. Затем наблюдается $v \approx k/c_1$. В области $c_1 > 0,02$ M v медленно растет с ростом c_1 . Активирующее действие II, выражаемое величиной v_{I+II}/v_I (где v_{I+II} и v_I — скорости разложения H_2O_2 в присутствии I + II и только I), растет с уменьшением величины c_2/c_1 и имеет предел 2. При постоянных c_1 , c_2 и $[H^+]$ зависимость v от конц-ии H_2O_2 описывается ур-нием

$1/v = a/[H_2O_2] + b$, в котором a и b — постоянные, зависящие от т-ры. Вычислены константы скорости, энергии активации, порядок р-ции, частотный фактор скорости этой р-ции. Эти величины изменяются сложным образом с изменением т-ры и рассматриваются авторами как имеющие аномальные значения, а изученная р-ция выделяется в особый случай катализа.

Н. Хомутов

76700. Реакции карбонила. III. Образование ароматических семикарбазонов. Нелинейная зависимость ρ — σ . Нойс, Боттини, Смит (Carbonyl reactions. III. The formation of aromatic semicarbazones. A nonlinear rho-sigma correlation. Noyce Donald S., Bottini Albert T., Smith Stanley G.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 5, 752—753 (англ.)

При изучении кинетики образования семикарбазонов из замещ. бензальдегидов с заместителями n -(C_2H_5)₂N, m - и n -CH₃O, n - и m -CH₃, n - и m -Cl, m - и n -NO₂ в 75%-ном спирте при pH 6,5 не получено простой линейной зависимости ρ от σ . Причиной этого в изученных р-циях авторы считают то, что стадии присоединения и дегидратации идут со сравнимыми скоростями. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 22002.

А. Ревзин

76701. Каталитическое разложение диазометандикалийсульфата. Неш (Catalytic decomposition of diazomethane dipotassium sulfite. Nesh Florence), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 5, 566—567 (англ.)

Изучена кинетика разложения диазометандикалийсульфата при 25° по выделению N₂. Результаты обрабатывались по методу Гуттенгейма, позволяющему не учитывать конечные отсчеты, которые искажаются благодаря некоторому выделению SO₂. Р-ция следует 2-му порядку. Скорость р-ции в р-рах H₂SO₄ и в ацетатном буфере пропорциональна конц-ии H⁺. Происходит также разложение с измеримой скоростью при малых (0,0001—0,005 н.) конц-иях NaOH. Прибавление Cl⁻ заметно снижает скорость р-ции. Автор считает, что р-ция катализируется H⁺, но не подвержена общему кислотному катализу.

А. Ревзин

76702. Флуорометрическое исследование окисления люцигенина. Кро, Червик (Badania fluorofotometryczne reakcji utleniania lucigeniny. Kroh Jerzy, Czerwik Zbigniew), Roczn. chem., 1957, 31, № 3, 915—926 (польск.; рец. русск., англ., нем.)

В продолжение фотометрич. и полярографич. изучения (РЖХим, 1954, 37463; 1956, 53944) р-ция окисления люцигенина (I) исследована спектрографически путем измерений зеленой флуоресценции I и синей флуоресценции продукта р-ции — метилакридона. Установлено, что окисление I является обратимым процессом, который описывается кинетич. ур-нем р-ции 1-го порядка, совпадающим с эксперим. кривой. Спектр флуоресценции I подобен спектру хемилуминесценции. Промежуточный продукт, образующийся во время фазы р-ции, сопровождающейся хемилуминесценцией, оказывает сильное тушащее действие на флуоресценцию р-ра. Дальнейшие фазы р-ции связаны в основном с изменением этого продукта. И. В.

76703. Реакции в эмульсиях. Вьяйар, Жибер (Réactions en émulsion. Viallard André, Gilbert René), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 17, 2479—2481 (франц.)

Выяснялась возможность участия поверхности при р-ции гидролиза малорастворимых сложных эфиров в щел. среде. Р-ция подчиняется ур-нию $k_1 = k_2/y$, где k_1 и k_2 — константы скорости гетерог. и гомог. р-ций, а y — растворимость эфира. О наличии влияния поверхности можно судить по переходу из гетерог. среды в гомог., т. е. в момент солюбилизации эфира при взаимодействии с водн. фазой. Кинетич. изучение солюбилизации позволяет во время одного опыта

определить k_1 и k_2 . Изменение k_1 может быть вызвано различными путями, напр. выбором р-рителя. Если р-ритель для эфира смешивается с водн. фазой, происходит увеличение y и уменьшение k_2 вследствие снижения диэлектрич. постоянной воды; изменение k_1 при этом зависит от того, компенсируются ли эти оба явления. Если р-ритель не смешивается с водн. фазой, то y и k_1 уменьшаются, так как происходит распределение эфира между обеими фазами. Высказанные предположения проверены на примере эмульсии этил- и метилбензоата в различных водно-спирт. р-рах. Эксперим. данные хорошо согласуются с теоретически вычисленными. В выборных условиях проведения опытов не удалось ни в одном случае обнаружить влияния поверхности (см. также РЖХим, 1956, 67900).

Н. Мотовалов

76704. Константы скорости соединения атомов йода в инертных растворителях. Розман, Нойс (Rate constants for combination of iodine atoms in inert solvents. Rosman Howard, Noyes Richard M.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 10, 2410—2415 (англ.)

При 15—35° определено среднее время жизни t атомов I, образующихся при фотолизе р-ров J₂ в гексане, CCl₄ и гексахлорбутандиоле-1,3. Метод определен основан на измерении скорости изотопного обмена между радиоактивным J₂ и транс-CHJ=CHJ при непрерывном освещении (Zimmerman J., Noyes R. M., J. Chem. Phys., 1950, 18, 658). Используя значение квантового выхода Φ , измеренного в этих условиях (РЖХим, 1956, 35428), и найденное значение t , авторы нашли для k значения $5 \cdot 10^9$ — $13 \cdot 10^9$ л/моль сек (в исследованных р-рителях), которые согласуются с величиной коэф. диффузии атомов йода. Для р-ции обмена получены следующие значения констант ур-ния Аррениуса (1-я цифра — логарифм предэкспонента, выраженного в л/моль сек, 2-я цифра — энергия активации в ккал/моль): C₆H₁₄ 9,0±2,6, 7,1±3,4; CCl₄ 8,7±1,4, 6,8±1,9; C₆Cl₆ 4,7±1,6, 1,2±2,2. Ю. Ш.

76705. Гидролиз кислых алкилмалеатов и ортофталатов. Влияние спиртовой составляющей и растворителя. Пеккаринен (The hydrolysis of alkyl hydrogen maleates and orthophthalates. The effect of the alcohol component and solvent. Pekkarinen Lauri. Suomalais. tiedekat. toimituks., 1957, Ser. AII, № 85, 31 pp., ill.) (англ.)

Изучалась кинетика гидролиза кислых метил-, этил-, изопропил-, изобутил-, п- и *o*-фталатов (V), трет-бутил-, *o*-V, *п-м*- и *п-п-в*, а также диэтил-, *п-п*- и *о-в* в смесях H₂O с ацетоном и диоксаном разного состава в присутствии разного кол-ва HCl при нескольких т-рах. Скорость гидролиза уменьшается в ряду VI > I > II > III. Эфиры IV гидролизуются быстрее *о-в* вследствие меньшей энергии активации E. При конц-ии H₂O > 50% скорость гидролиза пропорциональна для VI-*о-в* [H₂O]², для других эфиров [H₂O]²⁻⁴ и не зависит от органич. части р-рителя. Ди-II-IV и *п-в* гидролизуются быстрее соответствующих эфиров, но ди-II-*о-в* — вдвое медленнее II-*о-в*. E (ккал/моль) в H₂O для I-, II- и III-IV 19, I-, II- и III-*о-в* 21, IV-*о-в* 27,5; изменение скорости р-ции при изменении состава р-рителя происходит только за счет изменений в E. Для VI-*о-в* скорость кислотного гидролиза значительна уже в водн. р-ре, для других эфиров становится заметной только при высоких конц-иях H₂O в р-рителе. E для кислотного гидролиза больше, чем для некаталитич., за исключением VI-*о-в*. Скорость образования ангидрида в р-ре C₆H₆ из II-IV меньше, чем из II-*о-в*. Автор считает, что механизм каталитич. и некаталитич. р-ций одинаков, включает, по-видимому, промежуточное образование ангидрида и протекает для I-, II-, III-IV и *о-в* по

быть выделены
рителя. Если
фаза, про-
исходит
изменения
ются на от
ется с по-
происходит
ами. Выше-
имеет аму-
водно-спир-
ются с теор-
овых про-
учае обнару-
РЖХим.
Мотовилова
атомов
Нойс (Hale-
ms in in-
s Richard
0, 2410—2415

кнзны т. а. в
в гексане,
определены
ного обмена
НУ при пре-
оуев R. M.
я значе-
их услови-
е т. авторы
/моль сек (в
ласуют е
Для р-ции
констант
предэкспо-
фра — энер-
1,6, 7,1±3,4;
2. Ю. Ш.
и ортофта-
и раство-
is of alkyl
the effect of
k karinen
1957, Sar.

метил- (I),
и о-фала-
и также
и диокси-
ого кол-ва
лиза умень-
V гидроти-
й энергии
ость гидро-
для других
ности р-ре
ее соответ-
медленнее
I-IV 19, I,
ости р-ции
тит только
ть кислот-
р-ре, для
при вы-
тного гид-
кислотной
р-ре C₆H₅
атает, что
однаков,
образование
и о-В по

молекулярному закону с разрывом связи ацил-О, а для VI о-В — по молекулярному закону с разрывом связи алкил-О. А. Ревзин

76706. Изотопный обмен серы в солях органических тиосульфокислот. Гришко Н. И., Гурьянова Е. И., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 5, 1287—1295

Кинетика обмена различных солей тиосульфокислот $\text{RSC}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SM}$, где $\text{R} = \text{H}$ (I), Br , NO_2 , CH_3 (II), NH_2 , а также $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{SNa}$, α -нафталинтисульфокислотного Na и бензилтисульфата Na с элементарной S^{35} изучалась в толуольно-спирт. р-ре при разных т-рах. Степень диссоциации α всех изученных в-в имеет максимум при конц-ях 0,0015—0,0003 н. Показано, что обмену подвергается только атом S^{35} . Скорость обмена солей разных металлов уменьшается в ряду $\text{Na} > \text{K} > \text{Ba}$ аналогично изменениям α . Небольшая добавка соли Na катализирует обмен в соли Ba. Энергия активации E обмена 14,4—16,6 ккал/моль. В замещенных фенилазотронодонорные заместители облегчают, а электроноакцепторные замедляют обмен; в-ва следуют урнию Раммента с величиной $\rho = -0,56$. Предложен механизм р-ции, в котором ион RSO_2S^- реагирует с S_n^* с образованием в качестве промежуточного в-ва иона RSO_2^- . Механизм подтверждается тем, что при р-ции $\text{HSC}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SNa}$ выделен $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Na}$ и что скорость и E обмена I и р-ции $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{SNa} + \text{S}^* \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{S}^*\text{Na}$ одинаковы. А. Ревзин

76707. Карбаминаты, монотиокарбаминаты и дитиокарбаминаты. VIII. Исследование полярографическим методом кинетики и механизма разложения дитиокарбаминных кислот в кислой среде. Заградник, Зуман (Karhamidany, monothiokarbamidany a dithiokarbamidany. VIII. Kinetika a mechanismus rozkladu dithiokarbamidových kyselin v kyselém prostředí, studovaná polarograficky. Zahradník Rudolf, Zuman Petr), Chem. listy, 1958, 52, № 2, 231—242 (чешск.)

Исследован механизм распада девяти моноалкил- и девяти диалкилдитиокарбаминных к-т в зависимости от $[\text{H}^+]$. Константа k скорости распада имеет вид $k' = k[\text{H}^+]/([\text{H}^+] + K)$, где k' — кажущаяся константа скорости, K — константа диссоциации, представляющей распад до амина и CS_2 . Скорость разложения определяется распадом диполярного иона $\text{RR}'\text{HN}^+ - \text{C}(=\text{S})\text{S}^-$. Рассмотрен стерич. эффект и влияние изменений электронной плотности на атоме N под влиянием заместителя. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 63085. Z. Matoušek

76708. Декарбоксилирование щавелевой кислоты в 6-метилхинолине и 8-метилхинолине. Кларк (The decarboxylation of oxalic acid in 6-methylquinoline and in 8-methylquinoline. Clark Louis W.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 5, 633—634 (англ.)

Изучена кинетика декарбоксилирования щавелевой к-ты (I) в 6-(II) и 8-метилхинолине (III) при разных т-рах. Р-ция следует псевдопервому порядку. Энергия активации (ккал/моль) и предэкспонент (сек.⁻¹) в II 33,4 и $5,89 \cdot 10^{13}$, в III 38,45 и $2,3 \cdot 10^{16}$. Из сравнения значений энthalпии и энтропии активации декарбоксилирования I и малоновой к-ты в разных р-рителях автор заключает, что малоновая к-та реагирует в негидратированной форме во всех изученных р-рителях, а I концентрируется в III и диметилсульфоксида, обладающих наибольшей ионизирующей силой из всех изученных р-рителей. При растворении недиссоциированной I в III полная диссоциация I происходит за очень небольшой промежуток времени. См. также РЖХим, 1958, 3856. А. Ревзин

76709. Кинетика термического разложения винило-вых эфиров. Молера, Лопес-Кироес (Cinética de la descomposición térmica de éteres vinílicos. Molera M. J., López Quirós J. A.), An. Real soc.

esp. fis. y quim., 1958, B54, № 2, 427—436 (исп.; рез. англ.)

Исследована кинетика термич. разложения винил-зобутилового (I) и винил-н-бутилового (II) эфиров в интервале т-р 350—450°. Р-ция является гомогенной и не зависит от отношения поверхность:объем реактора. Форма кривых давление — время при равных условиях одинакова для обоих соединений, а изменение вида кривых с т-рой свидетельствует об одновременном протекании двух противоположных процессов; при низкой т-ре преобладает процесс полимеризации, при высокой — разложения. Скорость р-ции при т-ре $> 400^\circ$ описывается ур-нием 1-го порядка; константы скорости k_1 соответственно равны для I $3,8 \cdot 10^{-3}$ и для II $8,4 \cdot 10^{-3}$ сек.⁻¹ при 417°. Ниже 400° порядок р-ции начинает отличаться от 1-го и приближается к 2-му по мере понижения т-ры. Константы скорости k_0 , полученные экстраполяцией к моменту времени $t = 0$, меньше констант k_1 , полученных для конечного времени р-ции, что объясняется наложением на первичный процесс разложения эфира других процессов 1-го порядка. Энергии активации E , рассчитанные по k_0 , для II зависят от начального давления эфира и равны 55 ккал/моль при 50 и 50 ккал/моль при 200 мм рт. ст. Добавление к реакционной смеси N_2 или He, а также продуктов р-ции ускоряет возрастание давления в реакторе. Добавки NO до известного предела ускоряют р-цию, после чего при дальнейших добавках NO скорость больше не меняется. Такой же эффект дает толуюл. Предполагается, что добавки всех перечисленных в-в подавляют процесс полимеризации эфира. В. Шекин

76710. Механизм термического разложения винило-вых эфиров. Молера, Лопес-Кироес (Mecanismo de la descomposición térmica de éteres vinílicos. Molera M. J., López Quirós J. A.), An. Real soc. esp. fis. y quim., 1958, B54, № 2, 437—446 (исп.; рез. англ.)

Результаты балансовых опытов и анализа продуктов р-ции (см. пред. реф.) показали, что при разложении винилзобутилового (I) и винил-н-бутилового (II) эфиров образуется до 20% полимеров общей ф-лы $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})_n$ и ур-ние р-ции записывается в виде $13\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} \rightarrow 8\text{C}_4\text{H}_8 + 6\text{CH}_3\text{CON} + 3\text{CO} + \text{C}_3\text{H}_6 + 0,5\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{CH}_4 + (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})_n$, причем CH_4 и CO принимаются за продукты распада CH_3CON , а C_3H_6 и C_2H_4 за продукты разложения C_4H_8 . Во всех опытах сумма $\text{CH}_3\text{CON} + \text{CH}_4 = \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6$. На этом основании считается, что распад эфира протекает с первоначальным образованием CH_3CON и C_4H_8 , претерпевающих дальнейшее разложение. Поскольку E р-ции зависят от начального давления эфира, зависимость k_0 от т-ры для различных начальных давлений эфира изображается пучком прямых, сходящихся при высоких т-рах, что находится в соответствии с различным порядком р-ции при высоких и низких т-рах. Значение E , вычисленное только для интервала протекания р-ции по 1-му порядку, равно для I 40 ккал/моль и для II 45 ккал/моль. Энтропии р-ции, вычисленные по k_0 , для высоких т-р отрицательны. Опыты, проведенные при 418° с прогрессивно увеличивающимися добавками He, показали, что выход всех продуктов разложения при этом не изменяется и лишь уменьшается кол-во разложившегося эфира, что является результатом подавления в присутствии He цепной р-ции полимеризации эфира. Аналогичный эффект оказывают толуюл и продукты р-ции. Измерение скоростей р-ции в смесях $\text{CH}_3\text{CON} + \text{I}$ при 450° привело к заключению, что в этом случае протекает р-ция разложения CH_3CON , индуцируемая свободными радикалами, образующимися из эфира. Скорость р-ции в этом случае не зависит от парц. давления эфира, что

приписывается автоингибированию цепной р-ции самим эфиром. На основании изложенного и ввиду отсутствия в продуктах р-ции бутена-2 и наличия только бутена-1 считается, что р-ция протекает через образование 6-членного активированного комплекса. Цепная р-ция полимеризации с участием радикалов $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$ имеет меньшее значение. В. Щекин

76711. О термическом распаде гликольдинитрита. Кондриков Б. Н. Ж. физ. химии, 1958, 32, № 5, 1175—1176

Критика разложения гликольдинитрита изучалась измерением давления в статич. системе манометрами типа Бурдона при 150—190° и производился анализ продуктов разложения. При давл. < 90 мм рт. ст. характер распада близок к мономолекулярному. При повышении начальной давления распад приобретает двухстадийный характер, причем с повышением т-ры опыта начальное давление, при котором обнаруживается двухстадийность, заметно возрастает. Добавки NO снижают начальную скорость роста давления. Автор считает, что первая стадия распада связана с обратимым отрывом NO, образованием NOH, CH_2O , HCO; на второй стадии происходит накопление и последующее разложение мононитритов, образующихся в первой стадии. А. Борисов

76712. Получение перекиси водорода при горении. Условия синтеза и выделения при образовании в больших количествах в процессе горения алифатических спиртов. Киллис, Ньюитт (The production of hydrogen peroxide via combustion: conditions for the synthesis and isolation in high yield from the combustion of aliphatic alcohols. Cullis C. F., Newitt E. J., 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 827—833 (англ.))

При 250—400° и давления P спирта 80—230 мм рт. ст. изучено окисление $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (I) в пирексовых реакционных сосудах. Скорость окисления измерялась манометрически и по расходу спирта. По ходу превращения путем колич. хим. анализа определялись конц-ии продуктов окисления (CH_3OH , CH_2O , CH_3CHO и перекисей: H_2O_2 и ROOH). При небольших глубинах превращения окисление протекает по ур-нию $\text{I} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}_2$ (1), в то время как в конце р-ции по ур-нию (1) превращается $\leq 40\%$ расходуемого I. При малых P_1 максим. выход γ H_2O_2 по ходу окисления следует выражению $\gamma \approx [\text{I}]/[\text{O}_2]$; с увеличением P_1 порядок по O_2 уменьшается, стремясь к нулю. С повышением т-ры возрастает доля H_2O_2 по сравнению с ROOH; при 370° вся перекись состоит практически лишь из H_2O_2 . γ резко падает с увеличением отношения поверхности реакционного сосуда к объему; в сосудах, стенки которых покрыты KCl, $\gamma \approx 0$. Добавки N_2 , а также способ отбора пробы на анализ (т-ра ловушки) практически не влияют на величину γ . Обнаружено, что кинетика накопления H_2O_2 в случае окисления, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ в тех же условиях аналогична кинетике окисления I. По мнению авторов, окисление алифатич. спиртов может служить методом промышленного получения H_2O_2 . См. также РЖХим, 1957, 33968. Г. Королев

76713. Температуры самовоспламенения смесей горючее-окисл азота. Вулфхард, Страссер (Spontaneous ignition temperature of fuel-nitric oxide mixtures. Wolfhard H. G., Strasser A.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 1, 172—173 (англ.)

Т-ры самовоспламенения, определенные при пропускании стехиометрич. газовых смесей через нагретую керамич. трубку, составляют: для $\text{NH}_3\text{-NO}$ 800°, $\text{C}_2\text{H}_4\text{-NO}$ 1045°, $\text{CH}_4\text{-NO}$ 1110°, $\text{H}_2\text{-NO}$ 1320° и CO-NO $\geq 1500^\circ$, для CO с избытком NO 1450°. Результаты

подтверждают предположение (РЖХим, 1954, 17830; 1957, 53981), что воспламенение смесей $\text{H}_2\text{-NO}$ и CO-NO начинается с термич. разложения NO, а в смесях углеводород-NO и особенно $\text{NH}_3\text{-NO}$ оно облегчается р-циями NO с образующимися радикалами: NH_2 , NH , CH , C_2 и CN. С. Евланов

76714. Влияние галогенизованных тушителей при гашении пламени и химическая интерпретация их действия. Белс, О'Нил (Effects of halogenated extinguishing agents on flame quenching and a chemical interpretation of their action. Beiles Frank E., O'Neal Cleveland, Jr., 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 806—813 (англ.))

В цилиндрич. трубках (диам. 37,3 мм) измеряли предел (p_l) по давлению (p) для распространения пламени пропано-воздушных смесей в присутствии настолько малых (0,05—0,5%) добавок ингибиторов (галогидпарафины), что они практически не влияли на термодинамич. свойства этих смесей. Величина P_l определена следующим образом: при $p < P_l$ пламя, инициированное электрич. искрой у одного конца трубки, гаснет, не успев достигнуть противоположного конца ее; при $p \geq P_l$ пламя распространяется по всей длине трубки. Рассчитаны константы (k) скоростей взаимодействия молекул ингибитора с носителями цепей р-ций, протекающих в пламени. Для энергич. активации этих р-ций получены аномально высокие величины (30—40 ккал/моль вместо обычно получаемых для р-ций этого типа 5—10 ккал/моль). Изученные ингибиторы авторы делят на 2 группы: эффективные ($\text{CBr}_2\text{F}_2 > \text{CH}_2\text{BrCl} > \text{CH}_3\text{I} > \text{CBrF}_3$, CBrF_2), для которых k имеет порядок 10^{-14} см³/моль сек, и малоэффективные ($\text{CH}_3\text{Br} \approx \text{CCl}_4$), для которых k порядка 10^{-14} см³/моль сек. Г. Королев

76715. Замечания по поводу исследований в отраженной ударной волне. Стрелов, Коэн (Comment on reflected shock wave studies. Strehlow R. A., Cohen A.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 5, 983—985 (англ.)

Наблюдающееся раздвоение отраженной от стенки ударной волны, объясненное взаимодействием между волной и ограниченным слоем, нарушает одномерное течение и делает сомнительным возможность использования абс. измерений скорости уд. волны для оценки состояния газа в ударной волне (РЖХим, 1957, 73665). А. Соколин

76716. Тушение огня посредством сухих порошков. Мак-Камп, Шауб, Ли (Fire extinguishment by means of dry powder. McCamy C. S., Shoub H., Lee T. G.), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 795—801 (англ.)

Газолин наливался в неглубокую кюветообразную (4 × 122 см) выемку на бетонной поверхности и поджигался; по прошествии 5 сек. с момента вспыхивания в пламя при помощи струи сжатого N_2 из баллона вбрасывался тонкодисперсный (200—400 меш.) порошок вещества-тушителя (ВТ); эффективность каждого ВТ определялась либо как промежуток времени от момента вбрасывания ВТ до момента затухания пламени по всей кювете, либо как доля поверхности кюветы, на которой пламя удалось погасить (если ВТ оказывалось недостаточно эффективным для полного тушения пламени). Приведены результаты для 21 ВТ. Наиболее эффективны соли щел. металлов. Не обнаружено соответствия между эффективностью ВТ и их теплоемкостью. Эффективность ВТ тем больше, чем более дисперсно ВТ в зоне горения. Измерения рассеяния ИК- и видимой радиации слоем взвеси ВТ в воздухе показывают, что менее 10% энергии, вводимой пламенем, достигает поверхности газолина.

- 1954, 17830; H_2NO и NO , а в смеси облетает калами; NH₃. С. Евлаков. Итерпация и halogenated and a chimie Frank pros. (Internat. Publ. Corp.; 813 (англ.))
- Измерялись распространения присутствия ингибиторов не влияли. Веллини < P; пламя, (англ.)
- С целью выявления условий тушения пожаров, возмещающих в результате взрыва рудничного газа в угольных копях, изучено ингибирующее влияние добавок пыли 26 неорганич. в-в на линейную скорость распространения пламени в цилиндр. трубке diam. 70 мм, заполненной смесью природного газа (90% CH_4) с воздухом. Воспламенение инициировалось четырьмя способами: при помощи двух пирокхим. запалов, различающихся природой компонентов запальной смеси, путем электрич. разряда непосредственно в смеси и путем электрич. разряда, возникающего в запальной трубке, заполненной неингибирующей метановоздушной смесью. V измерялась при помощи фотокатода и путем фотографирования движущегося фронта пламени кинотекамерой; одновременно определялись конц-ия, диаметр и уд. поверхность (Rose H. E., J. Appl. Chem., 1952, 2, 80, 217) пыли. V существенно зависит от способа инициирования. При достаточно высокой конц-ии пыли C(крит.), когда пламя гасится, не успев достигнуть противоположного конца трубки, V перестает зависеть от способа инициирования. Определены C(крит.) для всех 26 в-в и величинны их сопоставлены с уд. поверхностью, хим. природой и с рядом физ. свойств пыли. Обсуждено влияние добавок пыли на тепловой баланс в метано-воздушных смесях при горении. См. также РЖХим, 1957, 434. Г. Королев
76718. Кинетика термического разложения перхлората аммония. Биркумшоу, Филлипс (The kinetics of the thermal decomposition of ammonium perchlorate. Bircumshaw L. L., Phillips T. R.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4741—4747 (англ.)
- Гравиметрически и манометрически исследованы кинетика и механизм термич. разложения перхлората аммония (I) в атмосфере инертного газа в зависимости от т-ры и давления этого газа. Найдена энергия активации термич. разложения I при 400—440° при давлении N_2 $P_{\text{N}_2} = 200$ мм рт. ст. $E = 73,4 \pm 1,5$ ккал/моль. Константа скорости р-ции пропорциональна $P_{\text{N}_2}^{0,6}$. Изучены скорости испарения и сублимации I. Сделан вывод, что в отличие от низкотемпературного разложения, которое протекает по обычному механизму твердофазного разложения, при высокой т-ре I испаряется и разлагается в газовой фазе. Проведенные авторами опыты по разложению дейтерированного I и по разложению I после облучения его УФ-светом подтвердили предположение об осуществлении твердофазного разложения I путем переноса электронов (а не протонов). Л. Березкина

76719. К вопросу о термическом распаде оксалата серебра. Трандафелов Д., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 2, 198—203

Проведено обсуждение кинетики равновесного и неравновесного термич. распада кристаллич. в-в. Сделано предположение, что термич. разложение является структурно чувствительным свойством по Смекалю и что форма кинетич. кривой должна сильно зависеть от предистории системы и от имеющихся в ней примесей. Экспериментально показано, что $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (I), осажденный избытком $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, разлагается быстрее, чем I, полученный при осаждении $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Это явление автор объясняет влиянием ионов H^+ и Na^+ , адсорбирующихся на внутренней поверхности кристаллов I. Л. Березкина

76720. Двоукисль титана, полученная термическим разложением аммонийтитанилсульфата. Таки (Taki Sadao), Korō kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1289—1291 (японск.)

76721. Кинетика диссоциации перекисей бария и кальция. Павлюченко М. М., Рубинчик Я. С., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 4, 848—855 (рез. англ.)

Изучена кинетика разложения перекиси кальция при 305—370° и перекиси бария при 410—460°. Показано, что разложение перекисей протекает в диффузионной области и суммарная скорость р-ции определяется не скоростью хим. процесса, а диффузией кислорода в решетке. Установлено, что выделение кислорода из кристаллогидратов перекисей происходит при т-рах на 150—200° ниже, чем из не содержащих кристаллизационную воду перекисей. Сильное снижение т-ры разложения обусловлено образованием активных продуктов перекисей — CaO_2 и BaO_2 — при отщеплении кристаллизационной воды и разрушении решетки. Пары H_2O увеличивают скорость разложения перекисей, что связано с р-цией их взаимодействия с перекисями. На основании вычисления энергии отдельных элементарных актов, связанных с разложением перекисей, показано, что при разложении отщепляется и выделяется не атомарный O, а молекулярный, образующийся при взаимодействии атомов соседних молекул в кристаллич. решетке.

Резюме авторов

76722. О статье М. М. Павлюченко «Кинетика разложения взрывчатых веществ». Белькевич П. И., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 468—469

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1957, 30038.

76723. О кинетике и механизме восстановления окислов кобальта. Кузнецов А. Н., Шестопалова А. А., Кулиш Н. Ф., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 1, 73—78 (рез. англ.)

Исследована кинетика восстановления $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{O}_y$ водородом при разных т-рах. Окислы Co восстанавливаются водородом при более низкой т-ре, чем соответствующие окислы Fe; Co_3O_4 восстанавливается в одну и $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{O}_y$ — в 2 стадии; восстановление $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{O}_y$ протекает неавтокаталитически. Показано, что автокаталитич. развитие процесса восстановления Co_3O_4 в значительной степени связано с цепным характером протекания его. Кажущаяся энергия активации процесса восстановления Co_3O_4 17,8 ккал. Показано, что схема механизма восстановления окислов Co имеет большое сходство с таковой для восстановления окислов Fe.

Из резюме авторов

76724. Диффузия в твердом состоянии при восстановлении гематита. Эдстрём (Solid state diffusion in the reduction of hematite. Edström John Olof), Jernkontorets ann., 1957, 141, № 12, 809—836 (англ.; рез. шведск.)

При 600—1200° изучено твердофазное восстановле-

ние гематита (I) в Fe_3O_4 (II) и вюстит (III). Исследование проведено при обжиге (в изотермич. условиях и нейтр. атмосфере) пластинки из монокристалла I, запрессованной между порошками Fe, с одной, и III, с другой стороны. При р-ции между I и Fe образуется слой III и II. При взаимодействии I и III, как правило, образуется только слой II. Зависимость толщин образующихся слоев от времени подчиняется параболич. закону и измеряется с помощью микроскопа. Найденные константы скорости и энергии активации процессов восстановления I до II Fe фазы III и I до III металл. Fe хорошо согласуются с литературными данными по окислению Fe и III в газовой атмосфере. Константы скорости восстановления монокристаллов I до плотного II в газовой смеси $13\% \text{CO} + 87\% \text{CO}_2$ при 1000° очень хорошо согласуются с константами скорости процесса твердофазного восстановления. Из значения параболич. константы скорости твердофазного восстановления I при применении теории окисления Вагнера вычислены коэф. самодиффузии Fe в II и III. Для процесса восстановления I в II при $1000-1200^\circ$ найдено приближенное соотношение между константой скорости (k) и коэф. самодиффузии Fe в II (D^*): $D^* = k/1,7 \cdot 10^2$. Библ. 78 назв.

Л. Березкина

76725. Окисление пирита в изотермических условиях. Павлов Ф. Н., Днев Н. П., Тр. Ин-та металлургии. Уральский фил. АН СССР, 1957, вып. 1, 22—25

Показана зависимость окисления пирита от крупности частиц в изотермич. условиях при t -ре 100° . Установлено образование сернистого газа при окислении пирита в воздушной среде при t -ре $\geq 50^\circ$.

Резюме авторов

76726. Скорость окисления вюstitа при высоких температурах. Тихомиров В. И., Ильинская О. В., Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 227, 177—191

На основе диффузионных представлений о процессе окисления вюstitа (I) теоретически показано, что скорость роста слоя гематита (II) и магнетита (III) при окислении I должна подчиняться параболич. закону, а отношение толщин слоев II к III должно оставаться постоянным. Выведено ур-ние, связывающее скорость окалинобразования на Fe и скорость окисления I до II и III. Величина скорости окисления I в увлажненном воздухе при $800-1000^\circ$, найденная экспериментально, подтверждает теоретич. выводы. Влажность воздуха практически не влияет на скорость окисления I.

Л. Березкина

76727. Окисление сульфидов при низких температурах в динамических условиях. Павлов Ф. Н., Днев Н. П., Тр. ин-та металлургии. Уральский фил. АН СССР, 1957, вып. 1, 32—35

Показано влияние увлажнения и наличия древесины на окисление сульфидной руды. Из резюме авторов

76728. Окисление селенистой меди. Днев Н. П., Олесова А. И., Пименов И. В., Кадников Б. Т., Тр. Ин-та металлургии. Уральский фил. АН СССР, 1957, вып. 1, 52—58

Изучены скорости окисления селенистой меди в интервале t -р $500-800^\circ$. Показано, что зависимость скорости окисления от t -ры этого процесса, определяемой по уменьшению содержания в шихте радиоактивного Se, может быть выражена ур-нием $k = k_0 \exp(-E/RT)$. Условная энергия активации E в приведенном выше ур-нии 2657 кал . Резюме авторов

76729. К вопросу о порядке реакции пар — уголь по давлению. Кочеров Л. Е., Масличенко П. А., Научно-техн. информ. бюл. Ленингр. политехн. ин-т, 1957, № 12, 64—67

При давл. $1-16 \text{ атм}$ измерена скорость р-ции электродного угля с чистым паром H_2O при различ-

ных степенях выгорания. Найдено, что порядок р-ции по давлению изменяется в пределах $0,35-0,40$. А. Б. 76730. К вопросу о кинетике взаимодействия газов с поверхностью металлов. Арсламбеков В. А., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 1, 170—177 (рез. англ.).

Выведены кинетич. ур-ния для ряда частных случаев взаимодействия газов с поверхностью твердых тел с учетом диффузии компонентов в фазе поверхностного соединения. Манометрич. методом изучен процесс окисления напыленной в вакууме пленки Mo при 20 и 76° . Определены константы скорости первичной стадии окисления Mo при 20 и 76° , на основании которых оценены значения энергии активации для $20^\circ \sim 8,7 \text{ ккал/моль}$ и для $76^\circ \sim 12,5 \text{ ккал/моль}$.

В. Фролов

76731. Применение спектроскопии твердого тела к тонким пленкам органических соединений для исследования химических реакций. I. Реакция между антраценом и кислородом. Перкампус (Anwendung der Festkörperspektroskopie dünner Filme organischer Verbindungen auf die Untersuchung chemischer Reaktionen. I. Reaktion von Anthracen mit Sauerstoff. Perkampus H.-H., Naturwissenschaften, 1957, 44, № 23, 614—615 (нем.).

Проведен спектральный анализ тонких пленок, образующихся на охлажденной до низкой t -ры кварцевой пластинке при сублимации антрацена в атмосфере O_2 ($10^{-2} - 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$) с одновременным облучением реагирующих в-в светом ртутно-кварцевой лампы. Показано, что образование фотооксида антрацена (I) в указанных условиях происходит только при добавлении к O_2 паров H_2O ($10^{-2} - 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$). Из спектральных данных следует, что I при нагревании от -180 до -160° способен претерпевать перегруппировку, приводящую к образованию продукта, который может быть получен в отсутствие облучения при сублимации антрацена в атмосфере O_2 и паров H_2O .

М. Сахаров

76732. О встречной диффузии КОН и K_2CO_3 в твердых примыкающих друг к другу слоях КОН и K_2CO_3 при поглощении этими слоями паров воды. Кляшторный М. И., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 12, 1746—1750

Изучена встречная диффузия КОН и K_2CO_3 в процессе поглощения H_2O и CO_2 едким кали. Доказана возможность диффузии активного поглотителя в периферийные зоны, что указывает на существование процессов, в которых зона р-ции находится не непосредственно у поверхности активного в-ва, а сдвинута ближе к периферии в зависимости от режима сорбции.

В. Фролов

76733. Взаимодействие четыреххлористого германия с окисью кальция. Евдокимов В. И., Ж. неорг. химии, 1958, 3, № 5, 1232—1236

Описана новая методика исследований гетерог. р-ций, сопровождающихся поглощением пара жидкости. Применение новой методики к исследованию системы $\text{GeCl}_4 - \text{CaO}$ дало возможность установить ступенчатый характер р-ции взаимодействия GeCl_4 с CaO . Установлен состав продуктов взаимодействия, образующихся в системе $\text{CaO} - \text{GeCl}_4$. Высказано предположение о механизме р-ций, идущих в системе при различных t -рах.

Резюме авторов

76734. К теории скорости окисления железа и железных сплавов при высокой температуре. 3. Окисление сплавов железа. Тихомиров В. И., Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 227, 192—239

Путем применения к сплавам закономерностей, найденных для процессов окалинобразования на чистых металлах, выведено ур-ние, дающее колич. связь между скоростями окисления однофазных бинарных сплавов на железной основе. Показано, что литера-

дод р-дн
0,40. А. Б.
гния газо
ов В. А.
рез. англ.
стных слу
ю твердых
е поверх
ом изуче
ленки Мо
ти первич
основания
зации для
моле.
В. Фролов
ого тела к
ений для
Реакции
камусе
e düpner
e Untersu
ktion von
s Н-Н,
615 (нем.)
х пленок,
г-ры квар
а в атмос
ным обл
кварцовой
да антра
т только
-10-3 мм
что I при
терпевать
относительно
отсутствии
атмосфере
И. Сахаров
О₂ в твер
х КОН и
ров воды.
1957, 30,
О₂ в про
Доказана
гителя в
ествование
не непо
сдвинута
а сорбции
В. Фролов
германия
неоргана.

турные данные по скорости окисления образцов на сплавах Fe-Cr, Fe-Si и на стали, содержащей Cr и Si, по мнению автора, хорошо согласуются с его теоретическими выводами. Данные по окислению Fe-Ni согласуются с выводами автора качественно. Сообщение 2 см. РЖХим, 1956, 21308.

Л. Березкина

76735. Влияние паров воды и сернистого газа на скорость окисления железа в воздухе при высокой температуре. Тихомиров В. И., Ипатьев В. В., Ильинская О. В., Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 227, 126-142

Методом периодич. взвешивания (без извлечения образцов из реакционной зоны печи) изучено влияние паров воды и SO₂ на скорость окисления армко-Fe (содержание Fe 99,47%). Показано, что при увеличении содержания паров воды в воздухе от 0 до 4% скорость окисления образцов на армко-Fe значительно увеличивается, причем параллельно растет относительная величина воститного слоя. Дальнейшее увеличение влажности практически не влияет на скорость окисления Fe. При 720° скорость окисления образцов во влажном воздухе (содержание H₂O > 4%) и состав окислины при увеличении содержания SO₂ от 0 до 4,4% практически не изменяются.

Л. Березкина

76736. Кинетика окисления марганца при высоких температурах в атмосфере сухого воздуха, водяного пара и углекислого газа. Состав и структура окислины. Ипатьев В. В., Смирнова Е. К., Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 227, 77-99

Методом периодич. взвешивания (без извлечения образцов из реакционной зоны печи) изучена скорость окисления Mn (содержащего ~ 0,2% примесей) в сухом воздухе, парах H₂O и в CO₂ при t-рах ≤ 1000° и временах выдержки 25-80 час. Во всех изученных случаях скорость окисления Mn (за исключением небольшого начального периода) подчиняется параболич. закону. Зависимость константы скорости окисления от t-ры подчиняется ур-нию Аррениуса. Образующаяся окислина, по данным микрофотограф., хим. и рентгеноструктурного анализов, при 670-800° состоит из окислов MnO (I), Mn₂O₄ (II) и Mn₂O₃ (III), а при 800-1000° — из I и II. С ростом t-ры содержание I в окислине увеличивается, а содержание II и III падает. Окислина, образующаяся при окислении в водяном паре и CO₂, состоит из I и II, причем с повышением t-ры содержание I увеличивается, а содержание II уменьшается. Слой I в окислине содержит включения вторичной фазы II.

Л. Березкина

76737. Реакции с участием твердых органических веществ. Глузман М. Х., Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1957, 95, Тр. хим. фак. и Н.-и. ин-та химии ХГУ, 18, 249-275

Обзор. Библ. 148 назв.

76738. Кинетика и механизм каталитических реакций. Будар (Kinetics and mechanism of catalytic reactions. Boudart M.), Ind. chim. belge, 1958, 23, № 4, 383-396 (англ.; рез. франц., нем.)

Обзор. Библ. 28 назв.

А. Ш.

76739. Кинетика хемосорбции азота на катализаторах синтеза аммиака. Схолтен, Звигтеринг (Kinetics of the chemisorption of nitrogen on ammonia-synthesis catalysts. Scholten J. J. F., Zwietering P.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 10, 1363-1370 (англ.)

Весовым методом показано, что скорость хемосорбции N₂ на однажды промотированном Fe-катализаторе синтеза NH₃ пропорциональна давлению N₂ (p) в противоположность данным Трепелла, установившего, что хемосорбция N₂ на пленках Fe пропорциональна p^{1/2} (РЖХим, 1957, 22538). Измерены величины энергий активации десорбции в интервале заполнения

(θ) 0,1-0,6; с учетом литературных данных по энергиям активации адсорбции найдены величины теплот адсорбции N₂ при разных θ. Все энергетич. характеристики линейно связаны с θ. По мнению авторов, связь скорости адсорбции N₂ с θ лучше передается логарифмич. ур-нием, чем степенным. Поскольку растворимость N₂ в α-Fe при t-рах синтеза весьма мала, авторы отрицают возможность синтеза NH₃ по схеме Хориути и считают, что нет оснований отвергать механизм, в котором лимитирующей стадией синтеза является хемосорбция N₂, и пересматривать во-ные Темкина — Пыжева.

В. Фролов

76740. О минеральных ферментах. Краузе, Смочкевичова (O fermentach mineralnych. Krause Alfons, Smoczkieviczowa Aleksandra), Roczn. chem., 1956, 30, № 2, 369-384 (польск.; рез. русск., нем., англ.)

Исследованы каталитич. свойства 14 минералов, содержащих Cu и Fe. Указанные минералы следует поэтому причислить к так называемым минеральным ферментам.

Резюме авторов

76741. Влияние ультразвука на каталитические процессы. Николаев Л. А., Аскадский А. А., Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 1, 131-132

Показано, что воздействие ультразвука низкой частоты (20 кгц) повышает каталитич. активность кристаллов молибдата натрия, фосфорномолибденовой к-ты и силикагеля в водн. p-ре H₂O₂ по отношению к разложению H₂O₂. Выключение ультразвука немедленно резко тормозит p-цию; по мнению авторов, наблюдаемое повышение активности не вызвано увеличением поверхности катализаторов.

Б. Кудрявцев

76742. Природа Cu-Ni-катализатора, изученная с помощью реакции его с хлористым водородом. Такаутси, Сибата, Сакагучи (The nature of a Cu-Ni catalyst from its reaction with hydrogen chloride. Takeuchi Toyosaburo, Shibata Fusaе, Sakaguchi Masakazu), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, 14, № 5-6, 339-344 (англ.)

Взаимодействие образцов Cu-, Ni- и смешанного Cu-Ni (12,4% Ni)-катализаторов с газообразным HCl в статич. системе при 150° и начальном давл. 39-441 мм рт. ст. приводит к образованию ионов меди и никеля, соотношение которых равно в среднем 15:1. С увеличением кол-ва прореагировавшего HCl кол-во образовавшихся ионов Cu повышается, а кол-во ионов Ni почти не изменяется. Результаты, по мнению авторов, указывают на неоднородность поверхности смешанного катализатора, состоящей преимущественно из Cu, на поверхности которой рассеяны мелкие частицы Ni.

С. Киперман

76743. Свойства некоторых соединений ртути, используемых в качестве катализаторов и носителей, в окислительно-восстановительных системах. Краузе (O własnościach katalitycznych i nośnikowych niektórych związków rtęci w układach redukcynno-oksydacyjnych. Krause Alfons), Roczn. chem., 1956, 30, № 1, 39-50 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Исследование HgI₂, HgS, Hg₂O и HgO как катализаторов и носителей подтвердило их специфич. свойства в окислительно-восстановительных системах.

Резюме автора

76744. О каталитических свойствах окислов урана. Краузе, Пошвинский (O własnościach katalitycznych tlenków uranu. Krause Alfons, Pożwiński Przesław), Roczn. chem., 1956, 30, № 1, 29-38 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Исследованы окислы U как восстановительно-окислительные катализаторы; подтверждено их специфич. и селективное действие.

Резюме авторов

76745. О каталитическом действии цинка на разложение окиси углерода. Чижигов Д. М., Слободской Я. Я., Цветков Ю. В., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 3, 586—587

Показано, что при 600—700° в струе СО при давл. 25—300 мм рт. ст. в присутствии металлич. Zn протекает каталитич. р-ция $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$. А. Ш.

76746. Стехиометрические соотношения при гидрогенизации окиси углерода. Чжан Цунь-хао (Chang Chun-hao), Жяньбао Сюэбао, Acta chimica sinica, 1957, 2, № 1, 27—38 (кит.; рез. англ.)

Рассмотрены стехиометрич. соотношения при синтезе углеводородов на основе СО и H_2 . Выведены ур-ния: $c = \frac{1}{3}(2 - u + m + e_1 + d)$ и $K = V_{\text{CO}}x(3 - 4c + \delta)$, где c , m , e_1 — соответственно числа молей CO_2 , CH_4 и C_2H_6 , образующихся на 1 моль прореагировавшей СО, K — контракция (в об. %), x — степень превращения СО (в %), u — отношение H_2/CO , V_{CO} — объемная доля СО в исходном газе, d и δ — поправочные члены, которыми обычно можно пренебречь. Описаны различные применения выведенных соотношений.

С. Киперман

76747. Исследование явлений газовой адсорбции и катализа электрохимическим методом. Антонова Л. Г., Красильщиков А. И., Тр. Гос. н.-и. и проекти. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 7, 292—304

Электрохимическим методом (РЖХим, 1954, 39274) при 250° исследованы процессы адсорбции и катализа на пленках Ag, Ni, Cu и Fe, а также на пленке железосульфидного катализатора. Результаты опытов по адсорбции H_2 и C_2H_4 на металлич. пленках показывают, что электрохим. метод позволяет легко обнаруживать различные отравления при адсорбции основного газа. В опытах по гидрированию C_2H_4 на Cu найдено, что процесс связан с адсорбцией как H_2 , так и C_2H_4 . Предположено, что адсорбция C_2H_4 связана с переходом электрона от металла к C_2H_4 . В железосульфидном катализаторе основным носителем каталитич. активности является S, растворенная в сульфиде железа. Предположено, что растворенная S способствует адсорбции водорода вследствие образования донорно-акцепторной связи между водородом и растворенной S.

В. Фролов

76748. Влияние предварительного прокалывания на термическую активацию и дезактивацию платиновых катализаторов. Лопаткин А. А., Стрельникова Ж. В., Осипова Н. С., Лебедев В. П., Вестн. Моск. ун-та, 1957, № 5, 215—219

Исследовано влияние предварительного прокалывания на температурную зависимость каталитич. активности двух катализаторов со степенями заполнения α 0,0004 и 0,043. Предварительное прокалывание при 700° повышает активность разб. катализатора со степенью заполнения 0,0004; экстремальный характер кривой активность — т-ра прокалывания сохраняется. Активность концентрированного катализатора с $\alpha = 0,043$ при предварительном прокалывании снижается (особенно при 900°); ход кривых активности для всех трех т-р (500, 700, 900°) одинаков с ходом активности непрокаленного катализатора.

Резюме авторов

76749. Исследование влияния тетрабората калия на окисление метана. Уризко В. И., Поляков М. В., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 2, 177—181

Изучено влияние тетраборатного покрытия внутренней поверхности кварцевых стенок реакционного сосуда на кинетику окисления CH_4 кислородом воздуха в присутствии окислов азота (0,2%) в качестве активатора. Установлено отсутствие характерного для кварцевого сосуда второго максимума разогрева из-за

слабого содействия тетрабората калия распаду формальдегида на СО и H_2 , гомог. горение которых обусловливает этот максимум. Тетраборатное покрытие стенок снижает в присутствии окислов азота эффективную энергию активации гомог. стадии окисления CH_4 с 52 до 34 ккал/моль. «Тренировка» сосуда приводит к изменению не природы, а состояния поверхности тетрабората калия; характерная для нее эффективная энергия активации (34 ккал/моль) остается без изменения. Р-ция в целом представляет собой каталитич. радикальноцепной гетерогенно-гомог. процесс, в котором роль контактов играют стенки или их покрытия; окислы азота повышают их активность и способность зарождать гомог. стадии, составляющие основную часть процесса окисления CH_4 .

Резюме авторов

76750. Каталитическая конверсия метана с водяным паром, кислородом и угольной кислотой. Лейбуш А. Г. В сб. Хим. переработка топлива. М., АН СССР, 1957, 372—382

См. РЖХим, 1958, 7249.

76751. Каталитические превращения этана с участием паров воды. I. Влияние концентрации воды в реакционной смеси на превращение этана. Характер углеобразования. Словохотова Т. А., Бадалин А. А., Назарова Д. В., Вестн. Моск. ун-та, 1957, № 5, 193—198

Исследовано превращение C_2H_6 при 350—420° в присутствии воды на катализаторе Ni на кизельгуре. Показано, что в этих условиях продуктами превращения C_2H_6 являются CO_2 , H_2 , CH_4 и уголь, отлагающийся на катализаторе. На основании изучения изменения активности катализатора при длительной работе его в условиях изучаемого превращения C_2H_6 высказано предположение о выделении угля в форме дендритов. Изменение отношения мол. конц-ий вода : углеводород (ω) от 12 до 25 приводит к уменьшению скорости общего превращения C_2H_6 . При дальнейшем увеличении ω скорость р-ции остается постоянной.

Резюме авторов

76752. О медном катализаторе окисления пропилена в акролеин. Исаев О. В., Кушнерев М. Я., Марголис Л. Я., Докл. АН СССР, 1958, 119, № 1, 104—106

Изучены изменения фазового состава медных катализаторов в виде CuO , Cu_2O и Cu, нанесенных на пемзу, в результате обработки их пропилен-воздушной смесью (10—12% C_3H_6) в проточной системе при атмосферном давлении и т-рах 300—400°. По данным рентгеновского анализа, фазовый состав CuO в результате обработки при 300° не изменяется, а после обработки при 400° CuO частично восстанавливается до Cu_2O и Cu. Исходная Cu_2O при 350° частично восстанавливается до Cu. Исходная Cu при 300° частично окисляется до Cu_2O . По электронографич. данным поверхность всех катализаторов после обработки окисляется покрытой Cu_2O . Обработка смесью C_3H_6 и N_2 , содержащей <1% O_2 , при 200° не вызывает изменений Cu_2O , а при 300° приводит к частичному ее восстановлению до Cu; CuO при 300° восстанавливается до Cu_2O и Cu, при 400° имеет место быстрое полное восстановление до Cu. Авторы считают, что в процессе окисления C_3H_6 состав медного катализатора зависит от соотношения между кол-вами C_3H_6 и O_2 в реакционной смеси и саморегулируется обратимыми взаимопереходами между Cu_2O и Cu.

С. Киперман

76753. Дегидрогенизирующее действие губчатого серебра. Получение формальдегида дегидрогенизацией метанола. Нэмото, Яманака (Nemoto Kazuo, Yamanaka Tatu), Kagaku kankokusho хохокю, Repts. Scient. Res. Inst., 1957, 33, № 4, 234—237 (японск.)

76754. Гидрогенизация циклопропана на железных катализаторах, содержащих или не содержащих окислитель. Хейс, Тейлор (The hydrogenation of cyclopropane over iron catalysts with and without the addition of potash. Hayes Kenneth E., Taylor Hugh S.), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, 15, № 1-6, 127-136 (англ.)

Изучена гидрогенизация циклопропана в статич. системе при 100-211,5°, начальных давл. 62,5-377,3 мм рт. ст. в присутствии плавленных Fe-катализаторов, промотированных разными кол-вами K_2O (0-1,5%). Скорость р-ции на катализаторах, содержащих 0,5; 1,0 и 1,5% K_2O , и начальная скорость р-ции на всех катализаторах выражаются ур-нием: $-dP_{C_3H_6}/dt = -kP_{C_3H_6}/P_{H_2}$, где $P_{C_3H_6}$ и P_{H_2} — парц. давления C_3H_6 и H_2 в момент t . Скорость р-ции на непромотированном катализаторе или на катализаторе, содержащем 0,05% K_2O , отвечает ур-нию: $-dP_{C_3H_6}/dt = k(P_{C_3H_6})^x \exp(-ax/P_{C_3H_6})$, где $P_{C_3H_6}^0$ — начальное $P_{C_3H_6}$, x — доля промотированного C_3H_6 , a — постоянная; энергия активации на этих катализаторах равна 13,5 ккал/моль, а на катализаторах, содержащих 0,5; 1,0 и 1,5% K_2O , соответственно 24,0; 21,0 и 17,0 ккал/моль. Воспроизводимость опытов на катализаторах, не содержащих K_2O и содержащих 0,05% K_2O , значительно хуже, чем на других катализаторах, как считают авторы, за счет частичного образования устойчивых ацетиленоподобных радикалов, прочно удерживаемых поверхностью. Предполагается, что лимитирующей стадией р-ции является изомеризация циклопропана в пропилен на поверхности, свободной от сильно адсорбирующегося водорода; различия в поведении катализаторов, по мнению авторов, обусловлены различиями в долях поверхности, свободной от K_2O .

С. Киперман
76755. Превращения бутилена в условиях синтеза из CO и H_2 над плавными железными катализаторами. Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н., Бутюгин В. К., Либеров Л. Г., Степанова Н. Д., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 5, 642-644

При синтезе углеводородов и кислородсодержащих соединений из CO и H_2 на плавном Fe-катализаторе бутилена не принимает участия в образовании спиртов и высших (выше C_9) углеводородов и не является промежуточным продуктом. В изученных условиях бутилена может реагировать с CO и H_2 , давая углеводород C_6 , а также подвергаться гидрированию, окислению и гидрокрекингу.

Резюме авторов
76756. Каталитические исследования. XVIII. Изменение порядка реакций по гидрируемому соединению в процессе каталитической гидрогенизации. Чореш, Геци, Керестей (Katalizátorok vizsgálatai. XVIII. Az akceptorra vonatkozó reakciórend változása a katalitikus hidrogénezés folyamán. Csűrs Zoltán, Géczy István, Keresztély Tibor), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, 9, № 2, 195-205 (венг.)

На основе анализа ранее опубликованных данных о каталитич. гидрогенизации коричной, малиновой и фумаровой к-т авторы приходят к выводу, что по мере протекания гидрогенизации порядок р-ции по гидрируемому соединению в большинстве случаев повышается от 0 до 0,6. В отдельных случаях при очень малых кол-вах катализатора порядок остается постоянным. Ч. XVII см. РЖХим 1958, 57600. С. Розенфельд
76757. Каталитическое бромирование низкомолекулярных алканов. Гусейнов М. М., АзербССР Эм-лар Акад. аспиранты 5 Элми конферансыны, эсэрлери, Тр. 5-й Научн. конференции аспирантов АН АзербССР. Баку, АН АзербССР, 1957, 63-69

Разработан способ каталитич. бромирования CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и C_4H_{10} , позволяющий получать выходы соответствующих бромалканов, близкие к теоретическим. Температурные условия р-ции и соотношение реагирующих компонентов являются ведущими факторами, определяющими состав конечных продуктов р-ции. Для изученных алканов оптимальная т-ра колеблется в пределах 300-500°. Повышение т-ры способствует последующему замещению и образованию ди- и полибромалканов. Изменение соотношения реагирующих компонентов приводит к изменению состава катализата. При избытке алкана в катализате доминируют монобромпроизводные; при обратном соотношении увеличивается содержание ди- и полибромзамещенных алканов. Из резюме автора

76758 К. Исследования процессов горения. Сб. статей по работам, выполн. в Энерг. ин-те АН СССР. М., АН СССР, 1958, 125 стр., илл., 6 р. 50 к.

Приведены статьи: Хитрин Л. Н., Гольденберг С. А., «К вопросу о зажигании газовых смесей и критических характеристиках»; Иевлев В. Н., Соловьева Л. С., «Экспериментальное изучение процесса горения газа в туннельных горелках»; Спейшер В. А., «Предельные форсировки туннельных горелок, работающих на низкокалорийных газах»; Спейшер В. А., Андреев В. И., «Влияние подогрева газо-воздушных смесей на устойчивость зажигания в туннельных горелках»; Иевлев В. Н., Спейшер В. А., «Интенсификация горения в туннельных горелках»; Володина Л. А., Андреев В. И., «Влияние подогрева воздуха на процесс стабилизации пламени телами плохо обтекаемой формы в открытом потоке»; Хитрин Л. Н., Гольденберг С. А., «Влияние подогрева горючей смеси и давления окружающей среды на пределы стабилизации пламени»; Головина Е. С., Федоров Г. Г., «Влияние физико-химических факторов на скорость распространения пламени»; Гольденберг С. А., Пелевин В. С., «Влияние давления на скорость распространения пламени в ламинарном потоке»; Гольденберг С. А., Пелевин В. С., «Влияние давления на скорость распространения пламени в турбулентном потоке»; Хитрин Л. Н., Головина Е. С., Сорокина А. В., «Влияние подгрева бензино-воздушной смеси на скорость распространения пламени»; Цуханова О. А., «Расчет суммарной скорости реакции и скорости пламени в газовых смесях»; Равич М. Б., «Жаропрочность топлива и упрощенная методика ее подсчета»; Равич М. Б., «Методика подсчета потерь тепла с уходящими газами и вследствие химической неполноты горения по составу продуктов горения»; Равич М. Б., «Энергетическая классификация топлива»; Равич М. Б., «Методика подсчета коэффициента избытка кислорода при сжигании топлива в атмосфере кислорода и кислородно-азотных смесей»; Попов В. А., «Измерение температуры движущейся горючей частицы топлива»; Соболев Г. К., «Об измерении температур горения воздушных смесей окиси углерода и метана оптическим методом»; Блинов В. И., Худяков Г. Н., «О некоторых закономерностях, которыми подчиняется горение нефтепродуктов в резервуарах»; Цуханова О. А., «Решение некоторых задач гетерогенного горения методом усреднения уравнений»; Хитрин Л. Н., «О возможной роли каталитич. поверхностного горения при высокотемпературном сжигании газов в потоке».

См. также раздел Производство катализаторов и сорбентов и рефераты: Реакционная способность и строение 76351, 76827, 77464. Кинетика и механизмы р-ций 76259, 76260, 76269, 76361, 76372, 76419, 76484, 76510, 76639, 76642, 76759-76762, 76764, 76766, 76767, 76771,

76810, 76816—76819, 76822—76824, 76826, 76832, 76872, 76880, 76889, 76901, 76906, 76940, 77468—77476, 77480, 77481, 77483—77488, 77922, 77946, 80071, 80072, 80112, 80114, 80121. Топохимия 78005, 78224, 78353. Прона-во и св-ва катализаторов 76857, 77229, 77312, 78571, 79075, 79076, 79078, 79083, 79139. Каталитич. процессы 79136—79138. Др. вопр.: адсорбция 76847

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор Х. С. Багдасарьян

76759. Фотолиз *n*- и *изо*-пропилпропионатов. Вейнен (Photolysis of *n*- and *i*-propyl propionate. Wijnen M. H. J.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 4, 691—694 (англ.)

По ранее описанному методу (РЖХим, 1958, 53030) исследован фотолиз *n*- и *изо*-пропилпропионатов (I) при действии УФ-излучения при 33—176°. В случае *n*-I определены скорости образования CO, CO₂, CH₃O, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₃H₆, *n*-C₄H₁₀, *n*-C₄H₈, *n*-C₃H₇OH и CH₃CH₂CHO; в случае *изо*-I — CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₃H₆, *n*-C₄H₁₀, *изо*-C₄H₁₀, *изо*-C₃H₇OH, (CH₃)₂CHCH(CH₃)₂, CH₃CHO, CH₃COCH₃, C₂H₅COCH₃, C₂H₅COC₂H₅ и *изо*-C₃H₇OH. Установлено постоянство отношения CO : CO₂ при исследованных *t*-рах и показана возможность протекания трех первичных процессов: $I + h\nu \rightarrow C_2H_5CO + C_3H_7O$; $\rightarrow C_2H_5 + CO_2 + C_3H_7$; $\rightarrow C_2H_5COOH + C_3H_8$.

И. Верещинский

76760. Фотохимическое восстановление тионина.

2. Обратимое фотохимическое восстановление тионина и метиленового голубого ионами Fe²⁺ в водном растворе ацетона. Хавеман, Пич (Die photochemische Reduktion des Thionins. 2. Die reversible photochemische Reduktion des Thionins und Methylenblaus durch Fe⁺⁺-Ionen in wässriger Azetonlösung. Havemann R., Pietsch H.), Z. phys. Chem. (DDR), 1958, 208, № 3-4, 210—219 (нем.)

Для исследования влияния полярности *p*-рителя на равновесную конц-ию светочувствительного комплекса, образуемого ионом тионина с ионом Fe²⁺ (часть 1, РЖХим, 1958, 60270), использованы водн. *p*-ры, содержащие различные кол-ва ацетона. Увеличение содержания ацетона в *p*-ре ускоряет прямую фотохим. *p*-цию обесцвечивания и темновую обратную *p*-цию как в случае системы тионин — Fe²⁺, так и в случае системы метиленовый голубой — Fe²⁺. И. Верещинский

76761. Необратимое фотовыцветание раствора флуоресцирующих красителей. V. Фотовыцветание эритрозина. Имамюра (Irreversible photobleaching of the solution of fluorescent dyes. V. Photobleaching of erythrosin. Imamura Masashi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1958, 31, № 1, 62—66 (англ.)

В продолжение исследования (часть IV, РЖХим, 1958, 20730) фотовыцветания (ФВ) водн. *p*-ров эритрозина (I) в присутствии воздуха установлено замедляющее влияние добавки спиртов (метанола, этанола, изопропанола) на процесс ФВ. В вакууме добавление спирта к *p*-ру увеличивает скорость ФВ. При введении очень малых добавок O₂ в полностью эвакуированный *p*-р в абс. изопропанол наблюдается индукционный период в процессе ФВ. Отношение квантового выхода фотохим. израсходования O₂ к квантовому выходу ФВ в вакууме равно 5. Исследование кинетики ФВ показало сходство I и эозина. Время жизни возбужденной молекулы I составляет 10⁻⁷ сек. Как и в случае эозина, первичный процесс в присутствии воздуха в водн. *p*-рах состоит в присоединении молекулы O₂ к возбужденной молекуле I.

И. Верещинский

76762. Радиолитиз этана. Исследования изотопным методом и методом акцептора. Дорфман (Radiolysis of ethane: isotopic and scavenger studies. Dorfman Leon M.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 29—33 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1957, 40711) исследовано действие 1,2 Мэв электронов на смеси C₂H₆ и C₂D₆ при комнатной *t*-ре для выяснения роли процесса мол. отщепления при образовании продуктов радиолитиза C₂H₄. Соотношение кол-в H₂, HD и D₂, возникающих при радиолитизе, и зависимость выхода водорода от конц-ии добавленного C₂H₄ или C₂D₄ показывают, что 66% образующегося H₂ возникает по механизму мол. отщепления без участия свободных атомов H. При определении изотопного состава возникающего CH₄ найдено CD₄:CH₄ = 2,22. Отсюда следует, что по крайней мере половина CH₄ образуется без участия *p*-ций метильных радикалов. Высказаны предположения о возможной роли ионно-молекулярных *p*-ций.

И. Верещинский

76763. Образование пятиокиси азота при действии ионизирующего излучения. Хартек, Донде (Nitrogen pentoxide formation by ionizing radiation. Harleek P., Dondes S.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 5, 975—976 (англ.)

При исследовании действия излучения радона на смеси N₂ + O₂ замечено (Cloetens R., Bull. Soc. chim. belges, 1935, 45, 97) первоначально быстрое падение давления смеси, сменяемое резким увеличением давления и последующим медленным спадом. Авторы предполагают, что изменение давления в начале действия излучения связано с образованием N₂O₅ и ее разложением. Используя в качестве источника излучения ядерный реактор и облучая смеси при 70°, авторы наблюдали падение давления, относительная скорость которого совпадает с прежними наблюдениями, что подтверждает справедливость высказанного предположения.

И. Верещинский

76764. Радиационно-химические превращения органических веществ. Сообщение 3. Превращения этилена под влиянием быстрых электронов. Михайлов Б. М., Киселев В. Г., Богданов В. С., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 5, 545—549

При действии быстрых электронов на C₂H₄ (I) радиационный выход превращения I равен 16. В основном образуются C₂H₂ и бутан, а также небольшое кол-во CH₄, C₂H₆, C₄H₈ и H₂. Конденсированные фракции содержат алифатич., неперелетные и ароматич. углеводороды. Разбавление водородом не влияет на радиолитиз I, снижение давления I и разбавление азотом существенно повышают скорость радиолитиза. Обсужден возможный механизм радиолитич. *p*-ций I.

В. Кронгауз

76765. О радиационно-химическом окислении двухвалентного железа в водных растворах. Эршлер Б. В., Фирсов В. Г., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 5, 633—634

Изучалось описанное ранее (РЖХим, 1956, 46476) увеличение скорости радиационного окисления Fe²⁺ в присутствии O₂ при увеличении конц-ии Fe²⁺ и к-ты. Установлено, что этот эффект плохо воспроизводим, а при больших дозах и интенсивностях не наблюдается.

А. Эршлер

76766. Облучение водных растворов метанола рентгеновскими лучами. Часть I. Реакции в H₂O. Часть II. Реакции в D₂O. Бексендейл, Хьюз (The X-irradiation of aqueous methanol solutions. Part I. Reactions in H₂O. Part II. Reaction in D₂O. Baxendale J. H., Hughes G.), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, 14, № 5-6, 306—322; 323—338 (англ.)

I. Исследована кинетика окисления метанола (I) до формальдегида в эвакуированных водн. *p*-рах в при-

гопным ме-
(Radiolysis
Dorfman
1, 29—33

714) иссле-
еся C_2H_4 и
роли про-
дуктов ра-
 D_2 , возни-
ка до водо-
да показы-
ют по ме-
одных ато-
возника-
ска сле-
образуется
высказаны
молекуляр-
еицинский
действи
нде (Ni-
radiation
dys., 1958,

радо на
Soc. chim.
падение
ним дав-
Авторы
чале дей-
 N_2O_5 и ее
ика излу-
и 70°, а-
вительная
облучени-
казанного
еицинский
ия органи-
ения эти-
Михай-
в В. С.,
5—549

4 (I) ра-
В основ-
ебольше
е фрак-
роматич.
ияет на
эние азо-
лиза. Об-
р-ций I.
Кронгауз
и двух-
ршлер
хим. в.,

3, 46476)
ия Fe^{2+}
 Fe^{2+} и
оспроис-
стях не
Эршлер
ла рент-
О. Часть
з (The
Part I.
Вахел-
(BRD),

а (I) до
в при-

существовании различных конц-ий Fe^{3+} , Cu^{2+} и n -бензохи-
нона (II) при действии рентгеновского излучения
(180 кэ, 12 ма, мощность дозы $5 \cdot 10^{19}$ эв/л мин). При
изучении конц-ий растворенных в-в первичные радиа-
ционные хим. выходы $G(H_2) = 0,64$, $G(H_2O_2) = 0,87$,
 $G(H) = 3,33$ и $G(OH) = 2,78$. Высокие конц-ии раство-
ренных в-в влияют на величину первичных G . При
возрастании конц-ий Fe^{3+} , Cu^{2+} и II $G(H_2)$ умень-
шается. Относительная эффективность этих в-в не
имеет параллелизма со скоростями их р-ций с ато-
мами водорода. $G(H_2O_2)$ уменьшается при увеличении
конц-ии I, но не изменяется при увеличении конц-ии
II. $G(H)$ уменьшается при возрастании конц-ий Fe^{3+}
и Cu^{2+} .

II. Аналогичное исследование кинетики окисления I
проведено в р-рах, содержащих D_2O . Подтверждено,
что $G(Fe^{3+}) = 17,6$ для насыщенного воздухом р-ра
в D_2O , содержащего $10^{-3}M$ $Fe(NH_4)(SO_4)_2$ и 0,8 н.
 H_2SO_4 . При малых конц-иях растворенных в-в $G(D) =$
 $= 3,75$, $G(OD) = 2,45$, $G(D_2) = 0,62$, $G(D_2O_2) = 1,27$.
 $G(D_2)$ уменьшается при увеличении конц-ий Fe^{3+} ,
 Cu^{2+} и I. $G(D)$ уменьшается при увеличении конц-ий
 Fe^{3+} , Cu^{2+} , но возрастает при увеличении конц-ии I.
 $G(D)$ и $G(H)$ уменьшаются при росте pH. Определены
относительные скорости р-ций I, Fe^{3+} , Cu^{2+} , II с ато-
мами H и I, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} — с атомами D. Скорость
р-ции Fe^{2+} не зависит от кислотности; р-ция Fe^{2+} с
D в D_2O протекает медленнее, чем с H в H_2O . Выска-
заны предположения о роли захвата электрона моле-
кулами воды при образовании первичных атомов H.
Предложен механизм р-ций, включающий захват элект-
рона ионами металла и учитывающий роль сольвати-
рованных молекул воды.

И. Верещинский
76767. Кинетика радиоокисления цистина в водных
растворах. Брди́чка, Спурный. (Kinetik der
Radiooxydation des Cystins in wässrigen Lösungen.
Brdička R., Spurný Z.), Collect. Czechosl. chem.
commun., 1958, 23, № 4, 561—568 (нем.; рез. русск.)
См. РЖХим, 1958, 42587.

76768. Радиационная химия циклогексана. Ник-
сон, Торп (Radiation chemistry of cyclohexane.
Nixon A. C., Thorpe R. E.), J. Chem. Phys., 1958,
28, № 5, 1004—1005 (англ.)

Продукты радиолиза циклогексана анализировались
с помощью газовой хроматографии, ИК-спектроскопии
и масс-спектрометрически. Основными продуктами радио-
лиза, входящими в низкокипящую фракцию, яв-
ляются метилциклопентан и циклогексен. Полимер-
ный остаток, составляющий значительную часть про-
дуктов радиолиза, состоит главным образом из бици-
клогексана, а также, по-видимому, из димеров и по-
лимеров циклогексана. Полученные результаты
подтверждают высказанное ранее предположение
(РЖХим, 1957, 7626) о радиолитич. устойчивости
циклогексильного кольца.

В. Кронгауз
76769. Радиолиз 1-гексена. Хараш, Чжан, Уаг-
нер (Radiolysis of 1-hexene. Kharasch M. S.,
Chang Priscilla C., Wagner C. D.), J. Organ.
Chem., 1958, 23, № 5, 779—780 (англ.)

При радиолизе 1-гексена в отсутствие O_2 получены
следующие радиационные выходы продуктов: $G(H_2)$
0,12, G (легкие углеводородные фракции) 0,12, G (я-
н-гексен) 0,11, G (полимеры с числом С, некротным 6)
<0,01, G (димеры) 0,98, G (тримеры) 0,76, G (тетра-
меры) 0,22, G (пентамеры) 0,35. Общий выход пре-
вращения 1-гексена 10,5. Степень ненасыщенности по-
лимеров растет с мол. весом. 90% димеров являются
диенофилами, при этом 27% двойных связей яв-
ляются конечными, 57% — неконечными транс-связями
и 3% — связями винилденевого типа. Для установ-
ления локализации двойных связей проведен хрома-
тографич. анализ продуктов этерификации к-т, полу-

ченных при озонолизе, показавший присутствие нор-
мальных эфиров от ацетата до деканоата, а также
разветвленных углеводородов C_8 и C_{10} . Указано на
значительное образование циклич. продуктов. Полу-
ченные результаты показывают, что радикалы, обра-
зующиеся при разрыве связей C—C, не имеют
значения для иницирования реакционных цепей.

В. Кронгауз

76770. Радиолиз гептана и некоторых других алка-
нов. Полак Л. С., Топчиев А. В., Чер-
няк Н. Я., Докл. АН СССР, 1958, 119, № 2, 307—310

Выход продуктов радиолиза жидких углеводородов
пропорционален дозе. Высококипящая фракция, по-
лученная при облучении n -гептана, содержит тетра-
декан. Спектр парамагнитного резонанса заморожен-
ного и облученного n -гептана указывает на присутст-
вие свободных алкильных радикалов и атомов H, ко-
торые при размораживании рекомбинируют.

В. Кронгауз

76771. Радиационная химия изопропилацетата и
изопропенилацетата. Ньютон, Стром (The ra-
diation chemistry of isopropyl acetate and isopropenyl
acetate. Newton Amos S., Strom Peter O.),
J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 24—29 (англ.)

При действии ускоренных ионов He на эвакуиро-
ванный жидкий изопропенилацетат (I) определены
 H_2 , CO, CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_6 , пропин, пропадиен,
пропилен, бутадиев, изобутен, CO_2 , ацетальдегид, ацетон
и полимерный продукт. При действии ионов He на изо-
пропилацетат (II), кроме того, определены пропан,
изобутан, неопентан, диизопропил, метилизопропи-
ловый эфир, изопропенилацетат и уксусная к-та. радиа-
ционно хим. выходы всех продуктов, за исключением
ацетальдегида и ацетона, мало изменяются в исследо-
ванном интервале интегральных доз. Выходы H_2 и
углеводородов, образующихся при радиолизе II, в
~3 раза больше, а выход полимерного продукта в
30 раз меньше, чем при радиолизе I. Повышение т-ры
от комнатной до 80° приводит к некоторому возраста-
нию выходов продуктов радиолиза. Обсужден возмож-
ный механизм р-ций. В случае радиолиза I образу-
ющиеся радикалы присоединяются по двойной связи с
образованием полимерного продукта, в случае радио-
лиза II эти радикалы используются для образования
продуктов восстановления.

И. Верещинский

76772. Некоторые полиарильные производные ме-
таллов и металлоидов как растворенные вещества в
жидких сцинтилляторах. Гилман, Уэйлс (Some polyaryl derivatives of metals and
metalloids as liquid scintillator solutes. Gilman
Henry, Weipert Eugene A., Hayes F.
Newton), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 5, 760—762
(англ.)

Исследована флуоресценция 29 ароматич. соедине-
ний, содержащих Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb и Fe. Интен-
сивность флуоресценции р-ров этих в-в в толуоле
(3 г/л) сравнивается с интенсивностью флуоресцен-
ции р-ра дифенилоксазола, принимаемой за единицу.
Во всех изученных соединениях не более двух
бензольных колец соединены непосредственно, осталь-
ные разделены гетероатомами. За исключением тетра-
4-дифенилсилана и 2-нафтилтрифенилсилана, все
в-ва флуоресцируют с интенсивностью <0,10 ед. ус-
ловной шкалы. Учитывая результаты, полученные
ранее (РЖХим, 1958, 24268), авторы заключают, что
введение в молекулы органич. сцинтилляторов эле-
ментов, не входящих в первый период периодической
системы, ухудшает их флуоресцентные свойства.

В. Кронгауз

76773. Химическое действие фотоядерных реакций
в пропилабромиде. Ричардсон, Войгт (Chem-
ical effects of photonuclear reactions in the propyl

bromides. Richardson A. E., Voigt A. F.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 5, 854—863 (англ.)

Органическое удержание (У) Br^{80m} , получающегося по р-ции $\text{Br}^{81}(\gamma, n)$ в жидких *n*- и изопропилбромиде, равно 47 и 36%, а для кристаллич. бромидов при -196° равно 85 и 96% соответственно, что заметно выше, чем для (*n*, γ)-активации. У для аморфных бромидов на 8—12% ниже. С ростом энергии атома отдачи и при переходе от жидкой к твердой фазе У повышается: возрастает вероятность разрыва связей С—С и атомы Н, составляющие основную массу неорганич. радикалов, быстрее диффундируют, чем органич. радикалы. Используя в качестве акцепторов свободных радикалов бром для органич. радикалов и 1,2-дибромэтилен для тепловых атомов брома, авторы нашли процентное соотношение между тепловыми и нетепловыми р-циями. Для твердых бромидов относительные выходы продуктов одинаковы после активации (γ, n) и (*n*, γ), но для жидких бромидов хорошее согласие наступает только при добавлении брома. Отношение выхода материнского соединения к общему органич. выходу не зависит от массы атома отдачи и одинаково как для Br^{76} , так и для Br^{80m} . Полученные результаты лучше объясняются механизмом случайного разрыва, чем механизмом упругих соударений. Сообщается о двух новых фотоядерных р-циях: $\text{Br}^{79}(\gamma, 2n)\text{Br}^{77}$ и $\text{Br}^{79}(\gamma, 3n)\text{Br}^{76}$. В. Поздеев

76774. Превращение фотографических слоев, в частности в присутствии скрытого изображения. Часть 1. Эггерт, Фишер (Über die Konvertierung photographischer Schichten insbesondere bei Anwesenheit eines latenten Bildes. 1. Teil. Eggert J., Fischer H.) Z. Elektrochem., 1958, 62, № 3, 230—235 (нем.)

Желатиновые фотослои, содержащие в качестве светочувствительных в-в AgCl , Ag_2N_3 , AgSCN или $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, постепенно превращали до засветки в AgBr -эмульсии путем купания (от 15 сек. до 16 мин.) в 0,1 или 1,0 н. водн. р-рах KBr . Характеристич. кривые (поверхностное проявление) и спектральная чувствительность изменялись при этих превращениях в соответствии с ожидаемым для указанных светочувствительных в-в. AgBr -эмульсии, полученные полным превращением этих в-в, близки по свойствам к AgBr -эмульсии, полученной обычным путем. Постепенное превращение AgBr -эмульсии в AgI -эмульсию путем обработки 0,01—0,1 н. р-ром KI сопровождается непрерывным падением светочувствительности, что обусловлено уменьшением скорости восстановления при поверхностном проявлении, а не малой чувствительностью AgI . А. Хейнман

См. также: Фотохимия 76277, 76279, 76285, 76493—76497, 76499, 76500, 76504, 76508, 76827. Радиационная химия 76273, 76777, 77890, 77896. Приборы и методы 77419, 77891

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор М. Д. Сурова

76775. Температурная зависимость коэффициента диффузии метилового спирта и сахара в смеси глицерин-вода. Маринин В. А., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 5, 1068—1073 (рез. англ.)

Ранее описанным методом (РЖХим, 1956, 64563) определены коэф. диффузии метилового спирта (I) и сахара (II) в смеси глицерин-вода и вязкость этой смеси. Найдено, что зависимость от *t*-ры коэф. диффузии I и II в смеси глицерин-вода экспоненциальная. Отмечено, что энергия активации процесса диффузии увеличивается с ростом процентного содержания глицерина в смеси. Энергия активации процесса диффу-

зии I и II близка по величине к энергии активации вязкого течения смеси.

76776. Скорость ультразвука в бензольных растворах сложных эфиров. Мелконян Л. Г., Зарфац А. М. В сб.: Применение ультразвука к исслед. вещества. Вып. 6. М., 1958, 91—103

Интерферометрическим методом измерены скорости распространения ультразвука в 15%-ных бензольных р-рах шести сложных фурановых эфиров в интервале $20-45^\circ$. Показано, что при одинаковой конц-ии растворенных в-в скорость звука в их бензольных р-рах уменьшается с ростом мол. веса и приближается к скорости звука в чистом р-рителе. Вычислена величина функции a_ν , равная половине квадрата скорости звука, умноженной на уд. объем системы. Отмечено, что в р-рах изомеров скорость звука и a_ν всегда меньше, что авторы объясняют уменьшением общей поверхности или длины молекулы при ее изомеризации. Предложено рассматривать a_ν как величину энергии звукового возмущения, передаваемого через мол. среду. М. Сурова

76777. Взаимное тушение флуоресценции растворов органических соединений. Ферст, Каллманн (Cross quenching of fluorescence in organic solutions. Furst M., Kallmann H., Phys. Rev., 1958, 109, № 3, 646—651 (англ.))

Исследовалась зависимость флуоресценции р-ров от конц-ии компонентов смеси. В качестве р-рителя применялся ксилол или *n*-диоксан; флуоресценция возбуждалась γ -лучами. Обнаружено взаимное концентрационное тушение флуоресценции двух различных в-в в р-ре. Приведена расчетная зависимость интенсивности флуоресценции таких р-ров от общей конц-ии растворенных в-в с учетом концентрационного тушения флуоресценции каждого из компонентов. Отмечено, что этот эффект очень незначителен для в-в с различной структурой (9, 10-дифенилантрацен и 1,6-дифенилгексатриен) и значителен для соединений с подобной структурой (антрацен и 2-метилантрацен). А. Шабал

76778. О физическом смысле потенциала фильтрации в теории сольватации, в соответствии с соотношением взаимности Онзагера — Саксена. Колле (Sur la signification physique du potentiel de filtration dans la théorie de la solvation, conformément à la relation de réciprocité d'Onsager — Saxon. Collet Luc-Henri), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 14, 1125—1127 (франц.)

Рассмотрены причины возникновения разности потенциалов на электродах, разделенных пористой перегородкой, при фильтрации через эту перегородку под некоторым давлением р-ра электролита. Показано, что возникающая э. д. с. стремится воспрепятствовать фильтрации и появление разности потенциалов обусловлено исключительно тем, что размеры сольватированных ионов неодинаковы и их размером нельзя пренебречь по сравнению с размерами пор. По мнению автора, проведенный теоретич. анализ должен опровергнуть представление о наличии физ. взаимности между электроосмосом и потенциалом фильтрации, вытекающее из теории электрич. двойного слоя. С. Френкель

76779. Кислотность некоторых монозамещенных искусственных кислот и электронное сродство заместителя. Май Л. А., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 5, 1251—1253

Отмечено, что на диссоциацию монозамещ. искусственных к-т влияет, помимо эффекта поля, поляризуемость связи галоид — углерод. Найдено, что величина показателя диссоциации монозамещ. искусственных к-т обратно пропорциональна величине электронного сродства галоида. Такая же зависимость наблюдается

для диауксусной, гликолевой и тиогликолевой к-т. По мнению автора, таким способом можно определить сродство к электрону некоторых атомов и атомных групп.

М. Сурова
76780. Оценка кислотности водных растворов некоторых концентрированных кислот. М. И. Яева Н. М., Научн. зап. Ужгородск. ун-т., 1957, 22, 70—80

Исследовалось влияние нейтр. солей на функцию кислотности H_0 следующих к-т: H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , HNO_3 , CH_3COOH , $HCOOH$. Индикаторным методом измерена зависимость H_0 от конц-ии для водн. р-ров H_2SO_4 (2,20—29,2 н.), H_3PO_4 (2,25—28,6 н.), HCl (0,1—8,61 н.), HNO_3 (0,77—8,67 н.), CH_3COOH (0,72—16,06 н.) и $HCOOH$ (0,89—21,95 н.) при 17°. В качестве индикатора применялся 2,4-дихлор-6-нитроанилин, градуированный на 35% H_3PO_4 . Полученные значения функции кислотности для водн. р-ров H_3PO_4 при малых конц-иях значительно отличаются от данных Гейльброннера и Вебера (Heilbronner E., Weber, Helv. chim. acta, 1949, 32, 1513). Определена величина pK с применением индикатора 5-хлор-2-нитроанилина для H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 и HCl , равная соответственно —1,55, —1,55, —1,24 и —1,44.

М. Сурова
76781. О соотношении между кислотностью и молекулярной структурой некоторых неорганических кислот. Карвалью-Феррейра (On the relations between acidity and molecular structure of some inorganic acids. Carvalho Ferreira Ricardo), Anais Acad. brasil. cienc., 1957, 29, № 3, 353—359 (англ.)

Рассчитаны для 25° константы ионизации K_a к-т (в терминологии Бренстеда) и их ионов: $HClO_4$, $HClO_3$, HNO_3 , H_2SO_4 , HSO_4^- , H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , H_2AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, HSO_4^{2-} , H_2CO_3 , $HTCO_3^-$, H_2SO_3 , HSO_3^- , H_2SeO_3 , $HSeO_3^-$, H_2TeO_3 , $HSeO_3^-$, $Ge(OH)_4$, $HClO$, $HBrO$, HIO , соответственно равные: —17,4; —18,3; —18,3; —4,6; 1,6; 2,2; 7,1; 12,2; 2,4; 7,4; 12,7; 4,1; 11,4; 1,9; 7,0; 2,1; 6,4; 2,8; 2,1; 8,3; 6,1; 7,7; 10,2. Полученные величины K_a отличаются от экспер. данных на $\pm 0,33$. Определено распределение электрич. зарядов в молекулах к-т методом мол. диаграмм (Daudel P., Daudel R., J. Chem. Phys., 1948, 16, 639). Показано, что геометрич. строение к-т в водн. р-рах аналогично строению их анионов, установленному рентгенографич. анализом солей.

Н. Хомутов
76782. Поведение молекул и ионов как оснований в уксусном ангидриде. Стрэйли (Basic behavior of molecules and ions in acetic anhydride. Streuli C. A.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 5, 997—1000 (англ.)

Сняты кривые потенциометрич. титрования хлорной к-той некоторых анионов и ряда органич. оснований в уксусном ангидриде (I). Установлено, что между потенциалами, соответствующими 50%-ной нейтрализации органич. оснований в I, и величинами pK этих оснований в водн. р-рах существует линейная зависимость, при этом заметное отклонение наблюдается только для гетероциклич. оснований. Вычисленные на основании этой зависимости величины pK , как правило, хорошо согласуются с литературными данными. Аналогичная зависимость наблюдается для анионов сильных к-т (NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^-), но соответствующая прямая не совпадает с прямой, характеризующей органич. основания, так как в I основные свойства этих анионов выражены по сравнению с органич. основаниями сильнее, чем в водн. р-рах. Различия в свойствах анионов слабых к-т (F^- , $HCOO^-$, CH_3COO^- и др.) как оснований в I сглаживаются, и величины потенциалов оказываются близкими и не зависят от значений pK в водн. р-рах. Хлориды и йодиды раздельно титруются при совместном их присутствии в I; при титровании смесей хлоридов и бромидов или бромидов и йодидов на кривой титрования наблюда-

ется только один скачок потенциала. В. Рабинович 76783. Основность аминоспиртов и соотношение

Мак-Иннесса. Жиро, Румпф (Basicité des alcools et relation de Mac Innes. Girault Gisèle, Rumpf Paul), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 11, 1705—1807 (франц.)

Измерена основность ряда аминоспиртов $HN(CH_2)_nNH_2$ (I) (pK) для 0,01 н. р-ра с помощью стеклянного электрода при 20°. Приведены величины n , pK (опытные и pK , вычисленные по ф-ле $11,07 - 2,9/n$), равные соответственно 0, 5,96, —; 2, 9,55, 9,62; 3, 10,16, 10,10; 4, 10,35, 10,35; 5, 10,52, 10,49; 6, 10,62, 10,59. На основании полученных данных авторы считают, что основность I обратно пропорциональна длине цепи и что между полярными заместителями существуют значительные электростатич. силы, которые необходимо учитывать наряду с величиной диэлектрич. проницаемости р-рителей. Для 0,1 н. р-ра I наблюдается тот же порядок величин pK , что свидетельствует об отсутствии ассоциации молекул I в конц. р-рах: для 0,1 н. р-ра $CH_3(CH_2)_nNH_2$ pK 10,70, для 0,01 н. р-ра — 10,65. Прибавление к р-рам I 0,1 н. р-ра NaCl не меняет порядок величины pK .

В. Райгородская 76784. Коэффициент активности концентрированных растворов электролитов. Морияма, Сугита

(Moriyama Makoto, Sugita Takanosuke), Дэнки какаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 12, 617—620, E-129—E-130 (японск.; рез. англ.)

Авторы считают ошибочными расчеты коэф. активности, проведенные Миллером (РЖХим, 1957, 26279), вследствие неправильного установления связи молярного γ и рационального f коэф. активности. Путем использования исходных положений в расчетах Миллера и исходя из другого способа установления связи между γ и f , авторы вывели ур-ние $\lg \gamma = \lg f - (h/r) \cdot \lg(1 - hmM/1000) + [(s-1)(rs-h)mM/1000]/2,3[1 - (h-rs)mM/1000] + [(h-r)/r] \cdot \lg[1 - (h-rs)mM/1000]$, где h — число гидратации, r — число ионов, образующихся при диссоциации молекулы электролита, m — моляльность, s — среднее отношение объемов полученного ур-ния с ур-ниями Глюкафа (РЖХим, 1956, 54080).

Н. Хомутов 76785. Антираулевые свойства в системах: $CaCl_2$, $CaBr_2$, $CaJ_2 - CO(NH_2)_2 - CH_3OH$. Сарновский, Сценская (Własności antyrauultowskie w układach: $CaCl_2$, $CaBr_2$, $CaJ_2 - CO(NH_2)_2 - CH_3OH$. Sarnowski Maciej, Scieńska Irena), Roczn. chem., 1958, 32, № 1, 81—84 (польск.; рез. англ., русск.)

при введении твердой $CO(NH_2)_2$ (I) в 16,8%-ный р-р $CaCl_2 + CH_3OH$ (II), в 30,1%-ный р-р $CaBr_2 + II$ или в 34,4%-ный р-р $CaJ_2 + II$ наблюдается повышение давления паров II. Из положения максимумов на изобароизотермах, характеризующих зависимость мол. отношения электролит: II от отношения I:электролит в р-рах с давлением паров 100 мм рт. ст. при t -ре 25°, следует, что в соответствующих р-рах образуются комплексы: $CaCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$, $CaBr_2 \cdot 6CO(NH_2)_2$ и $CaJ_2 \cdot 6CO(NH_2)_2$. Антираулевыми свойствами характеризуются также р-ры I и галогенидов кальция в C_2H_5OH . Однако из-за недостаточной растворимости I в C_2H_5OH не удается получить экстремумы на соответствующих изобароизотермах. Определения проводились изопиестич. методом (РЖХим, 1956, 77533).

Б. Каппла 76786. Спектрофотометрическое исследование устойчивости $Pb(4+)$ в солянокислых и хлорнокислых растворах. Хил, Мей (A spectrophotometric study of the stability of lead(IV) in hydrochloric acid solutions. Heal H. G., May John), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 10, 2374—2377 (англ.)

Исследован УФ-спектр поглощения р-ров $Pb(4+)$ в смесях $HClO_4$ (I) и HCl (II) с общей конц-ией к-т 1 M. Пик поглощения $Pb(4+)$ в 1 M р-ре II при 307 мμ сдвигается до 303 мμ с уменьшением конц-ии II в 10 раз и до 250 мμ в 1 M р-ре I. Спектрофотометрически изучалось равновесие $Pb(4+) \rightleftharpoons Pb(2+) - Cl_2 - Cl^-$. Константа равновесия K' зависит от конц-ии Cl^- и изменяется при 19,5° от 1,23 до 170 и при 25° от 1,88 до 225 в случае перехода от 1 M р-ра II к 0,1 M. Определены константы скорости распада (мин.⁻¹) $Pb(4+)$ в 1 M р-ре II (в скобках приводятся соответствующие т-ры в °C): 0,1035 (24,7), 0,0917 (23,7), 0,0486 (20,2) и 0,0342 (16,1). Энергия активации р-ции равна 23 ± 5 ккал/моль. В 1 M р-ре I скорость распада почти в 2 раза больше, чем в 1 M р-ре II. Из наклона кривой зависимости (lgK' ; $lg[Cl^-]$) следует, что $Pb(4+)$ в хлорнокислом и солянокислом р-рах находится в основном в виде комплекса $PbCl_5^-$. Равновесие р-ции образования $PbCl_5^-$ из $PbCl_4$ и Cl^- зависит от конц-ии Cl^- .

Б. Каплан

76787. Растворимость и способность к комплексообразованию окситетрациклина и тетрациклина. II. Реакции в неводных растворах. Ганс, Хигути (The solubility and complexing properties of oxytetracycline and tetracycline. II. Interactions in nonaqueous solution. Gans Eugene, Higuchi Takeru), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 10, 587—591 (англ.)

Определена при 25° растворимость окситетрациклина (I) и тетрациклина (II) (оба в-ва в форме безвод. оснований) соответственно в $CHCl_3$ и CCl_4 в зависимости от содержания в р-ре N-метилпириролидона (III), N,N'-диметилацетамида (IV), γ-валеролактона (V) и γ-бутиролактона (VI). Во всех случаях наблюдается увеличение растворимости I и II с ростом конц-ии в р-ре III—VI, что свидетельствует об образовании соответствующих комплексов (K). Отмечено, что образование K I и II в III происходит сильнее, чем в водн. р-рах (сообщение I, РЖХим, 1958, 46939). По мнению авторов, степень комплексообразования растет с уменьшением диэлектрич. проницаемости р-рителя. При больших конц-иях II образует с VI нерастворимый K типа 1:1. Для всех изученных систем, кроме систем II—V и I—IV (при больших конц-иях IV), справедливо уравнение $lg(S_x - S_0) = lgb + algX$, где S_0 и S_x — растворимость I или II соответственно в чистом р-рителе и в присутствии одного из комплексообразователей (III—VI), X — конц-ия комплексообразователя, a и b — эмпирич. константы.

В. Рабинович

76788. О плотности и вязкости растворов Na_2CO_3 и Na_2S . Бренланд (Über die Dichte und Viskosität von Na_2CO_3 - und Na_2S -Lösungen. Brännland Rolf), Österr. Chem.-Ztg. 1958, 59, № 7—8, 104—106 (нем.)

При 20° и частью при 50° измерены, собраны в таблицы и приведены в виде графиков величины плотности ρ и вязкости η чистых водн. р-ров Na_2CO_3 (0—2,1 M) и Na_2S (0—2,3 M), а также их смесей. Для р-ров Na_2CO_3 найденные значения хорошо согласуются с литературными данными, а для р-ров Na_2S с данными Кононика (Konopik N., Monatsh. Chem. 1949, 80, 89). Величины η для р-ров Na_2CO_3 и Na_2S совпадают с литературными данными. На основании полученных результатов выявлена зависимость этих величин от конц-ии с Na_2O в виде с $(\rho_s(\rho)/\eta)$, где ρ_s — плотность оседающих частиц, которая применяется в расчетах скорости седиментации частиц в р-рах $Na_2CO_3 + Na_2S$.

Н. Хомутов

76789. К вопросу о рентгенографическом исследовании двойных жидких систем, имеющих верхнюю критическую температуру растворения. Кирш И. В., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 5, 1116—1121 (рез. англ.)

Ранее описанным методом (РЖХим, 1957, 63067) исследовался р-р CS_2 (I) — CH_3OH (II) при конц-ии 1 молекула I на 10 молекул II в интервале т-р, при которых система не расслаивается. Отмечено, что на кривых интенсивности рассеянных рентгеновских лучей под малыми углами р-ром I и II при 12 и 63° наблюдаются периодически расположенные максимумы, т. е. система I—II относится к плотно упакованной. Показано, что данная система является эмульсионной, в которой отсутствует полная мол. смешиваемость. Установлено наличие областей с упаковкой, присущей чистым компонентам.

76790. Ассоциация молекул красителей родамина 6Ж и кристаллического фиолетового в концентрированных водных растворах. Лёвшин Л. В., Суворов В. С., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 5, 678—681

Исследовалась возможность возникновения разнородных ассоциатов, состоящих из двух красителей — родамина 6Ж и кристаллического фиолетового — по отклонению спектров поглощения данной смеси от аддитивности. Найдено, что неаддитивность спектров начинает проявляться при конц-ии смеси $\sim 2,7 \cdot 10^{-4}$ M и растет с увеличением конц-ии смеси. Аналогично ассоциации однородных молекул красителей, ассоциация разнородных молекул — процесс обратимый. Показано, что с ростом диэлектрич. проницаемости р-рителя увеличивается ассоциация разнородных молекул и что изменение величины pH р-ра не приводит к неаддитивности спектров поглощения, т. е. происходит процесс мол. ассоциации.

М. Сурова

См. также: Растворимость 76676, 76945. Термодинамика р-ров 76624. Термохимия р-ров 76620, 76623. Диффузия 76482, 76483, 76569. Структура и исслед. свойств веществ в р-рах 76280, 76288, 76289, 76316, 76319, 76338, 76375, 76618, 76940, 76942. Гидролиз 76705. Твердые р-ры 76435, 76617, 76668

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы О. А. Есин, В. В. Лосев

76791. Электропроводность смесей перекиси водорода и воды. Часть II. Некоторые одноосновные и двuosновные кислоты. Томас, Маасс (Electrolytic conductance in hydrogen peroxide—water mixtures. Part II. Some monobasic and dibasic acids. Thomas D. K., Maass O.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 5, 744—749 (англ.)

При 25, 16 и 10° ($\pm 0,001^\circ$) с помощью ранее описанной методики (часть I, РЖХим, 1958, 63717) измерены эквивалентные электропроводности Λ разб. р-ров H_2SO_4 , HNO_3 и HF различных конц-ий в смесях H_2O — H_2O_2 , содержащих H_2O_2 0, 31, 78 и 98%. Экстраполяцией зависимости Λ от \sqrt{c} определены величины Λ_0 , которые для р-ров H_2SO_4 в этих смесях соответственно равны при 25° 434,2; 256,0; 109,6; 42,5; при 16° 375,0; 213,0; 98,7; 38,2 и при 10° 338,0; 191,0; 86,0; 36,0. Для р-ров HNO_3 в этих смесях Λ_0 равны соответственно при 25° 418,15; 244,0; 105,0; 62,0; при 16° 362,0; 209,0; 92,0; 56,0 и при 10° 326,0; 185,0; 83,0; 54,0. С ростом содержания H_2O_2 Λ и Λ_0 уменьшаются для всех изученных к-т, что объяснено уменьшением степени диссоциации к-т с ростом конц-ии H_2O_2 .

Н. Хомутов

76792. Электропроводность солей серебра в неводных и смешанных растворителях. Часть VI. Гриффите, Пире (The conductivity of silver salts in non-aqueous and mixed solvents. Part VI. Griffiths V. S., Pearce M. L.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1557—1561 (англ.)

Изучено влияние добавок циклопентадиена (I), ди-

полиэтилена (II), полистирола (III) и бензола (IV) на эквивалентную электропроводность Λ AgClO_4 в ацетоне. Все указанные в-ва снижают Λ , причем это снижение растет в ряду $\text{IV} < \text{I} < \text{II} < \text{III}$. Этот эффект объяснен уменьшением подвижности Ag^+ за счет образования комплексов с указанными в-вами. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 7296. Г. Тедорадзе.

76793. Электропроводность водных растворов K_2SO_4 , Li_2SO_4 , ZnSO_4 , CdSO_4 при высоких температурах. Мильчев В. А., Горбачев С. В., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 238—239.

Исследована зависимость уд. электропроводности κ р-ров K_2SO_4 , Li_2SO_4 , ZnSO_4 и CdSO_4 от т-ры (25—200°) в диапазоне конц-ий 0,01—0,5 М. Кривые зависимости κ от т-ры для ZnSO_4 и CdSO_4 имеют максимумы при т-рах 100—113°.

Р. Лазоренко-Манаевич.

76794. К вопросу об электропроводности некоторых систем, включающих четыреххлористый кремний, хлорное олово и сложные эфиры. Вольнов Ю. Н., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 3, 498—505 (рез. англ.).

При различных т-рах измерены электропроводность (Э) систем, образованных SnCl_4 с метилформиатом, н-бутилацетатом, амилацетатом, этилбутиратом и фенилацетатом, а также Э и плотность систем, образованных SnCl_4 с метилформиатом, этилформиатом и этилацетатом. Компоненты систем в индивидуальном состоянии проводят ток незначительно. При смешении образуются токопроводящие системы за счет электролитич. диссоциации образующихся комплексов. Для систем с участием SnCl_4 Э падает с повышением т-ры, что автор относит за счет термич. распада комплексов, диссоциирующих на ионы. Для систем с участием SnCl_4 Э с повышением т-ры увеличивается и в зависимости от состава выражается кривыми с одним или несколькими максимумами. В системе SnCl_4 — амилацетат (или фенилацетат) минимум Э соответствует ~33 мол. % SnCl_4 .

Б. Марков

76795. Электропроводность расплавленных сульфидов олова, сурьмы, висмута и никеля. Делимарский Ю. К., Великанов А. А., Ж. неорганич. химии, 1958, 3, № 5, 1075—1078.

Измерена уд. электропроводность κ расплавленных SnS , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , NiS в сосуде с кварцевым капилляром и графитовыми электродами. Для Sb_2S_3 в интервале 550—800° величина κ такого же порядка, как у расплавленных солей, и имеет положительный температурный коэф. Для SnS $\kappa = 103 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 1000° и также возрастает с т-рой. κ Bi_2S_3 и NiS падает с т-рой и значительно превосходит κ расплавленных солей, приближаясь к κ некоторых металлов. Зависимость κ от т-ры T во всех случаях выражается ур-нием $\lg \kappa = A - B(1/T)$. Выказано предположение, что расплавленные SnS и Sb_2S_3 имеют преимущественно электролитич., а Bi_2S_3 и NiS — электронную проводимость.

Б. Марков

76796. Электропроводность растворов щелочных металлов в их расплавленных галогенидах. Бронштейн, Бредиг (The electrical conductivity of solutions of alkali metals in their molten halides. Bronstein H. R., Bredig M. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2077—2081 (англ.).

Измерена электропроводность (Э) р-ров K и Na в их расплавленных хлоридах и бромиды в зависимости от содержания металла при различных т-рах. Во всех случаях уд. Э возрастает с ростом конц-ии металла, но это увеличение более значительно для расплавов K. Рассчитана эквивалентная Э (Λ) K и Na на основе предположения, что объем р-ра аддитивно складывается из объемов металла и соли и что Λ соли не меняется от прибавления металла. Для систем K — KCl и K — KBr Λ K непрерывно возрастает с увеличением

конц-ии K, что объяснено ростом подвижности электронов. Для систем Na — NaCl и Na — NaBr Λ Na уменьшается с ростом конц-ии Na в расплаве, приближаясь к минимуму, который обнаруживается на изотерме при 895°. Такое поведение систем, содержащих Na, объяснено ассоциацией Na в расплаве. Предполагается, что Na находится в расплаве в виде молекул Na_2 , что следует также из отклонения от идеальности этих систем по криоскопич. данным. Наблюдаемое различие в Λ Na и K при бесконечном разбавлении объяснено влиянием поляризации анионов на подвижность электронов в расплаве.

Б. Марков

76797. Измерение чисел переноса катионов в расплаве $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$. Малкин В. И., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 4, 838—840 (рез. англ.).

Измерены числа переноса ионов K^+ и Ca^{2+} в расплаве $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$ в корундовых ячейках при 1200° с применением радиоизотопов K^{42} и Ca^{46} . Подвижность K^+ значительно больше подвижности Ca^{2+} . Автор сопоставляет полученные результаты с прежними данными (РЖХим, 1956, 64585; 1958, 46089) и приходит к выводу, что взаимодействуя с анионной сеткой, катионы деформируют ее, влияя на подвижность друг друга.

Б. Лепинских

76798. Числа переноса в чистых расплавленных солях PbCl_2 , PbBr_2 , TlCl и AgNO_3 . Лейти, Дьюк (Transport numbers in pure fused salts. Lead chloride, lead bromide, thallous chloride, and silver nitrate. Laity Richard W., Duke Frederick R.), J. Electrochem. Soc., 1958, 105, № 2, 97—99 (англ.).

Описанным ранее методом подвижного пузырька (РЖХим, 1955, 18393; 1956, 54047) измерены числа переноса (ЧП) в расплавах PbBr_2 , TlCl и AgNO_3 ; при 225—635° измерены также ЧП в расплаве PbCl_2 методом меченых атомов. Для PbCl_2 ЧП равны $t_- = 0,76$, $t_+ = 0,24$; для PbBr_2 $t_- = 0,65$ —0,67, $t_+ = 0,35$ —0,33; для TlCl $t_+ = 0,5$ и для AgNO_3 $t_- = 0,24$, $t_+ = 0,76$. За исключением ЧП PbBr_2 , ЧП практически не зависят от т-ры. Отмечена меньшая подвижность катионов с большим ионным радиусом.

Б. Лепинских

76799. Измерение pH и окислительно-восстановительных потенциалов. Бломгрин (Medición del pH y de los potenciales redox. Blomgreen E.), Ibérica, 1958, № 378, 420—428 (исп.).

Обзор.

В. Л.

76800. Окислительный потенциал пероксидов серы. Чань (The oxidation potential of the peroxyacids of sulphur. Csányi L. J.), Acta chim. Acad. scient. hung., 1958, 14, № 3-4, 275—294 (англ.; рез. нем., русск.).

Измерялись потенциалы Pt-электрода в водн. р-рах пердисульфатов, в р-рах H_2SO_5 (I) различных конц-ий и pH в р-рах I с добавками чистой H_2O_2 , а также в процессах титрования р-ров I и пердисульфатных р-ров р-рами KJ. Установлено, что потенциал электрода E в этих р-рах определяется I, образующейся в результате гидролиза пероксидсерной к-ты. Зависимость E от конц-ии I и от pH в р-рах с содержанием H_2O_2 $< 10^{-6} \text{ M}$ описывается ур-нием $E = 1,603 - 0,059 \text{ pH} - 0,054 p_I$, а в р-рах с конц-ией $\text{H}_2\text{O}_2 > 10^{-6} \text{ M}$ E зависит также от содержания H_2O_2 . Средняя кажущаяся величина нормального потенциала в этих р-рах $E^\circ = 1,610 \text{ в}$. Предполагается, что р-ция, определяющая потенциал этих систем, выражается ур-нием $\text{H}_2\text{O}_4 + 2e + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_2$, где H_2O_4 — димер радикала HO_2 , образующегося при гидролизе I.

Н. Хомутов

76801. Исследование термоцепей. III. Дополнительные соображения. Хазае (Untersuchungen an Thermoketten. III. Ergänzende Betrachtungen. Haase Rolf), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, 14, № 5-6, 292—295 (нем.).

В дополнение к предыдущим работам (сообщение

II, РЖХим, 1958, 24096) разъясняется, что в них в качестве системы отсчета для всех явлений переноса в р-ре электролита был избран свободный р-рител (Р), т. е. часть Р, не входящая в сольватные оболочки ионов. Используя соотношения между истинными (по отношению к свободному Р) и гитторфовыми (по отношению ко всей массе Р) числами переноса, можно получить ур-ния для всех шести независимых коэф. процессов переноса, не содержащие чисел сольватации. Дано выражение, связывающее разность начальной (в гомог. р-ре) и конечной стационарной термо-э. д. с. с коэф. Соре, причем в ур-нии фигурируют только непосредственно определяемые величины (гитторфово число переноса и средний коэф. активности электролита).

Л. Кристаллик
76802. Измерение электродвижущих сил в жидких системах церий — хлорид церия. Сендерофф, Меллорс (Electromotive force measurements in cerium-chloride liquid systems. Senderoff Seymour, Mellors G. W.), J. Electrochem. Soc., 1958, 105, № 4, 224—228 (англ.)

Измерялась э. д. с. гальванич. цепи $\text{Ce}|\text{CeCl}_3(1-x), \text{Ce}(x)|\text{CeCl}_3|\text{Cl}_2$ (графит) при $820-940^\circ$ и мол. отношении $\text{Ce}:\text{CeCl}_3$ 0,018—0,30. При насыщении расплава церием э. д. с. равнялась 2,2005 в при 820° и 2,1225 в при 940° , а $dE/dT = -0,68$ мВ/град в изученном интервале т-р. Характер изменения э. д. с. с содержанием Се в расплаве указывает на присутствие в нем субгалогенида, содержащего одно- и трехвалентный Се: $\text{Ce}^+\text{CeCl}_4^-$. Предварительными измерениями показано, что насыщ. р-р Се в CeCl_3 обладает ионной проводимостью ($3,76$ и $3,57$ ом $^{-1}$ см $^{-1}$ при 840 и 810°).

Б. Лепинских
76803. Кварцевый электрод сравнения для расплавленных солей. Делимарский Ю. К., Колотий А. А., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 2, 146—151

Исследовано поведение кварцевого оловянно-натриевого электрода сравнения (ЭС) (РЖХим, 1955, 20848; 1957, 50863) для расплавленных солей при т-рах выше 700° . В качестве контакта со сплавом Sn — Na служила Мо-проволока. Герметичность ЭС обеспечивалась при помощи огнеупорной замазки. Показано, что большей обратимостью обладает ЭС, кварцевая оболочка которого предварительно обрабатывалась расплавленной селитрой при 500° (~ 2,5 часа) для введения в кварц ионов Na^+ . В этом случае потенциал асимметрии составлял в среднем 0,003 в. Кварцевый оловянно-натриевый ЭС применялся при измерении э. д. с. цепей $\text{Ag}|\text{AgCl}(C_x) - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}|\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}|\text{кварц}|\text{Sn} - \text{Na}|\text{Mo}$, из которых рассчитывались э. д. с. концентрационных цепей $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{AgCl}(C_x)|\text{Ag}$. Полученные величины э. д. с. удовлетворительно согласуются с литературными данными. А. Колотий

76804. Зависимость потенциала угольного электрода сравнения от содержания кислорода в расплавленном криолите. Антипин Л. Н., Тюрин Н. Г., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 3, 640—643 (рез. англ.). В продолжение работ (РЖХим, 1957, 26318, 64043; 1958, 3972) измерялись э. д. с. концентрационной цепи $\text{Cl}|\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 16\% \text{Al}_2\text{O}_3|\text{Na}_3\text{AlF}_6 + n\% \text{Al}_2\text{O}_3|\text{C}$ с магнетитовой перегородкой. Найдено, что потенциал угольного электрода определяется содержанием Al в расплаве и взаимодействием ионов F^- с Al_2O_3 в расплаве. Сопротивление между электродами в ячейке $\text{Cl}|\text{Na}_3\text{AlF}_6 + n\% \text{Al}_2\text{O}_3|\text{C}$ имеет максимум при содержании Al_2O_3 1%, а в интервале 2—10% Al_2O_3 оно изменяется незначительно. Б. Лепинских

76805. Электрохимическое исследование парафиновых мембран. III. Измерение активности ионов кальция в растворах желатины и гуммиарабика. Тендело, Крипс (Electrochemical researches on paraffin membranes. III. Measurements of the activity of

the calcium ions in solutions of gelatin and gum arabic. Tendeloo H. J. C., Krips A., Miss), Recueil trav. chim., 1958, 77, № 5, 406—410 (англ.)

С помощью описанных ранее (сообщение II, РЖХим, 1958, 3005) мембран из парафина, оксалата Са и ионногенного детергента определены активности ионов Ca^{2+} в р-рах желатины (I) (5%) и гуммиарабика (II) (7,5%) (мембранный электрод предварительно калибровался по водн. р-рам CaCl_2). При постоянной концентрации Ca^{2+} при $\text{pH} < 4,7$ (изоэлектрич. точка I) pCa^{2+} не зависит от присутствия I, при $\text{pH} > 4,7$ pCa^{2+} не повышается, так как часть ионов Ca^{2+} связывается I. Поглощение Ca^{2+} наблюдается также в р-ре II.

Л. Кристаллик
76806. Необратимые электрохимические процессы в мембранах. II. Эффекты, связанные с потоком растворителя. Кобатаке (Irreversible electrochemical processes in membranes. II. Effects of solvent flow. Kobatake Yonosuke), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 442—448 (англ.)

В отличие от предыдущего сообщения (РЖХим, 1958, 49977) явления в мембранах (М) рассмотрены тем же методом, но с учетом градиента давления, т. е. с учетом потока р-рителя. Для пористых М при большой разности концентраций совпадение ур-ния, учитывающего осмотич. перенос воды, с опытом очень хорошее; при малых разностях концентраций и компактных М эффект потока р-рителя незначителен. Ур-ния для проницаемости хуже согласуются с опытом (см. ссылку).

Л. Кристаллик
76807. Теория двойного электрического слоя на границе раздела металл — электролит. Кирьянов В. А., Левин В. Г. В сб.: Некоторые вопр. ниж. физ. Вып. 3, М., 1958, 5—27

На основе метода коррелятивных функций Н. Н. Боголюбова предпринято построение последовательной статистич. теории двойного электрич. слоя, связанного с границей раздела металл — электролит, вблизи точки нулевого заряда с учетом корреляций частиц. Все вычисления проведены с учетом лишь кулоновской составляющей потенциальной функции взаимодействия. Первое приближение приводит к обычной теории двойного слоя Гуи, второе и последующие приближения описывают эффект корреляции ионов. Показано, что поправки к потенциалу самосогласованного поля и емкости двойного слоя составляют десятки доли процента.

Г. Тедораде
76808. О применении метода кривых заряжения к исследованию порошкообразных металлов. Тюрин Ю. М., Шлыгин А. И., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 261—265

Показано, что «метод сетки» (РЖХим, 1957, 3955) при снятии кривых заряжения (КЗ) порошкообразных металлов позволяет получать равновесные КЗ в той же области потенциалов, что и для компактных электродов. В случае «метода ударов» (см. ссылку выше) КЗ неравновесны при потенциалах отрицательнее + 0,1 в вследствие увеличения тока диффузии водорода при размещивании. Показано, что при снятии равновесных КЗ имеет место микроравновесие между $\text{H}(\text{адс.})$ и H_2 в приэлектродном слое, в то время как в целом система остается неравновесной, и водород в объеме р-ра появляется с момента отклонения катодной КЗ от равновесной. Для разных образцов Pt-черни показано, что величины поверхности, вычисленные по емкости двойного слоя, в среднем в 1,9 раза больше, чем рассчитанные по КЗ.

Л. Феоктистов
76809. Солон. Рид, Мак-Кунтти, Лейн, Херд (The solon. Reed H. B., Jr, McQuitty J. B., Lane R. N., Hurd R. M.), Yale Scient. Mag., 1958, 32, № 5, 13—15, 17—18, 20—21 (англ.)

Приведено краткое описание, указаны области при-

менения и отмечены преимущества и недостатки электрохим. приборов «солионов» (С), в основу действия которых положено движение ионов в р-ре между электродами. С являются чувствительными преобразователями, реагирующими на изменения давления, звука, ускорения, т-ры и т. п., в результате изменения силы тока в цепи. Авторы описывают следующие 5 простейших типов С, которые могут применяться в радиоэлектронных схемах в более сложных комбинациях: электрохим. диоды, электрохим. интеграторы, измерители микропотоков жидкости, дающие любую функциональную зависимость в широком интервале динамич. усилий, преобразователи электр. тока в давление (микронасосы), электрохим. умножители. Во всех перечисленных типах С используются два известных явления: наличие предельного тока в обратных окислительно-восстановительных системах, напр. $J_3 - + 2e \rightleftharpoons 3J^-$, и электроосмос. С механически прочны, потребляют малую мощность (10–15 мвт) при низком напряжении, отличаются простотой устройства, способны давать большое усиление, сохраняют стабильность параметров во времени и т. п. К недостаткам С авторы относят то, что С могут быть использованы только в области низких частот, большую чувствительность С к внешним воздействиям: т-ре, вибрации и ускорению, и малую изученность свойств С, связанную с отсутствием их промышленного выпуска.

П. Луковцев

76810. Некоторые вопросы кинетики катодных процессов при электроосаждении металлов. Измайлов А. В., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 240–244

Ранее описанным методом (РЖХим, 1958, 43911) при 20–60° изучалось электроосаждение металлов из р-ров: I. 0,27 M AgCN + 0,6 M NaCN; II. 0,29 M AgJ + 3,4 M KJ; III. 0,25 M Cu(C₂H₃O₂)₂ + 10,5 M NH₄CNS; IV. 1 M CuCN + 2,5 M NaCN + 0,42 M Na₂CO₃; V. 1 н. Zn + 1 н. NaOH + 3 н. NaCN; VI. 0,1 M CuSO₄ + 2 M триэтанол-амин; VII. 1 M CuSO₄ + 0,5 M H₂SO₄; VIII. 215 г/л ZnSO₄ · 7H₂O + 30 г/л Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O + 50 г/л Na₂SO₄ · 10H₂O; IX. 56,3 г/л SnSO₄ + 95,3 г/л H₂SO₄ + 20 г/л фен-ола + 2,5 г/л клея; X. 10–100 г/л Na₂SnO₃ · 3H₂O + 15 г/л NaOH + 30 г/л CH₃COONa, а также измерялись вязкость η и электропроводность κ этих р-ров. Из зависимости $\lg I$ от $1/T$, $\ln \eta$ от $1/T$ и $\lg \kappa$ от $1/T$ вычислены энергии активации А электродных процессов, А_η вязкости и А_κ электропроводности. Для р-ров I–VII величины А представлены также в виде кривых, выражающих зависимость А от потенциалов поляризации ΔE. С ростом ΔE величины А убывают и стремятся к значениям, не зависящим от ΔE, но зависящим от природы р-ра. Для электролитов VII и X приведены также поляризационные кривые, полученные методом быстрого измерения (Вагманн А. Т. Электроосаждение металлов. Изд. АН СССР, 1950). Полученные величины А, А_η, А_κ использованы для обсуждения природы поляризации в изученных электролитах.

Н. Хомутов

76811. Электроосаждение никелевых сплавов из пирофосфатных ванн; сплавы никель-цинк и никель-молибден. Паниккар, Рама-Чар (Electrodeposition of nickel alloys from the pyrophosphate bath: nickel-zinc and nickel-molybdenum alloys. Panikkar S. K., Rama Char T. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1958, A17, № 2, 95–96 (англ.)

Изучено электроосаждение сплавов Ni-Zn и Ni-Mo из пирофосфатных электролитов. Установлено, что изменением условий электроосаждения можно получить осадки сплава Ni-Zn от темного до серовато-белого цвета. Содержание Ni в сплаве увеличивается с ростом конц-ии Ni в электролите, увеличением т-ры и пере-

мешиванием. При возрастании плотности тока на катоді i содержание Ni уменьшается до определенной предельной i, после которой содержание Ni сохраняется постоянным. Цитрат NH₄ значительно увеличивает содержание Ni в сплаве, а желатина уменьшает. Выходы по току низкие. Осадки сплава Ni-Mo серого или темного цвета с невысокими выходами металла по току.

З. Соловьева

76812. О диэлектрической проницаемости электролитов, содержащих ионы ClO₄⁻. Эпельбуэн, Фроман, Вье (Sur la permittivité des électrolytes à base d'ions ClO₄⁻. Epelboin I., Froment M., Viet L.), Arch. sci., 1957, 10, fasc. spéc., 76–80 (франц.)

В связи с исследованием механизма электролитич. полировки металлов при частоте 300–450 Мгц и при 25° измерялись компонента ϵ' и ϵ'' комплексной диэлектрич. проницаемости (ДП) р-ров Mg(ClO₄)₂ в этиловом спирте и HClO₄ в уксусном ангидриде при разных конц-ях. Показано, что увеличение конц-ии ионов ClO₄⁻ приводит к уменьшению ДП и к возрастанию электропроводности р-ра. Прианодные слои р-ра, образующиеся при электролитич. полировке, содержат много ионов ClO₄⁻ и поэтому имеют относительно большую электропроводность и низкую ДП. Следовательно, высокие напряженности поля, возникающие на аноде при электролитич. полировке, имеют немалое значение.

У. Копиллем

76813. Электролитическое растворение сплавов золото-серебро и вопрос о границах устойчивости. Тисшер, Герисшер (Elektrolytische Auflösung von Gold-Silber-Legierungen und die Frage der Resistenzgrenzen. Tischer Ragnar P., Gerischer Heinz), Z. Elektrochem., 1958, 62, № 1, 50–60 (нем.)

Методами потенциостатич. снятия анодных поляризационных кривых (ПК), кривых спада потенциала E после выключения тока i, кривых изменения i во времени при переходе от одного E к другому, а также методом визуального и фотографич. изучения поверхности исследовалось растворение Au, Ag и сплавов Au-Ag с содержанием (C) Au от 2,5 до 50 ат. % в 1 M р-рах HClO₄ (I), CH₃COOH (II) и ((NH₄)₂SO₄ + насыщ. NH₃) (III). С ростом C Au в сплаве ПК сдвигаются к более положительным E. При E > 1 в (по Ag|AgCl-электроду) наблюдаются предельные токи i(пр.), убывающие с ростом C Au. На основе данных по спаду E после выключения i сделан вывод об образовании при E ≈ 1 в в I защитных пленок из окислов Au, а при ~ 1,5 в в I и 1,3 в в II — пленок из Ag₂O. На ПК для III также наблюдаются i(пр.), высота которых одинакова при малых C Au и падает при дальнейшем росте C Au. i(пр.) в III искажены наличием минимумов. Результаты объясняются на основе предположения об увеличении подвижности поверхностных атомов Au при анодной поляризации и об образовании защитных слоев. Указывается на отсутствие строгого различия между введенными Тамманом понятиями о «границах устойчивости» и о «границах пассивности».

Г. Флориданович

76814. Зависимость электрохимического образования и распада окисных слоев на Pt, Pd и Au от плотности тока и pH. Феттер, Берндт (Stromdichte- und pH-Abhängigkeit des elektrochemischen Auf- und Abbaus von Oxydschichten auf Pt, Pd und Au. Vetter K. J., Berndt D.), Z. Elektrochem., 1958, 62, № 3, 378–386 (нем.)

Снимались анодные и катодные кривые заряжения (KЗ) на Pt, Pd и Au в H₂SO₄, ацетатных и фосфатных буферных р-рах и в NaOH в присутствии K₂SO₄ при постоянной ионной конц-ии 3 M. Исследовалось влияние pH (0,3–11,7) и плотности тока i (0,5–240 мА/см²) на кол-ва электричества, необходимые для посадки Q_a и снятия Q_k окисных или кислородных хемосорби-

рованных слоев. Показано, что потенциалы E характерных точек на КЗ сильно зависят от i и смещаются на 59 мВ в отрицательном направлении при увеличении pH на единицу. Q_a и Q_k равны $(1-4) \cdot 10^{-3}$ к/см² и не зависят от i и от pH. Для Au $Q_k = Q_a$, для Pt $Q_k = 0,65 Q_a$ и для Pd $Q_k = 0,5 Q_a$. Расхождение между Q_k и Q_a объяснено тем, что часть окисного слоя, образовавшегося при анодной поляризации, восстанавливается при последующей катодной поляризации только до H_2O_2 . Спектральным методом определены скорости растворения i_k Pd, Pt и Au в потенциостатич. условиях (в течение 48 час. при каждом E). На примере Pd показано, что кривые (i_k , E) имеют форму, характерную для пассивирующихся металлов. Для всех изученных металлов во всех областях E $i_k < 1$ мА/см². Обсужден механизм образования окисных слоев на Pt, Pd и Au.

Г. Флорианович

76815. Осциллографическое исследование катодного восстановления окисных пленок на меди в растворах NaOH. Файзуллин Ф. Ф., Кочман Э. Д., Уч. Зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 9, 193—197

В продолжение работы (РЖХим, 1958, 60350) исследовано катодное восстановление анодных окисных пленок на Cu в 1 и 10 н. NaOH при 25 и 65° методом осциллографич. записи кривых заряжения и кривых спада потенциала. На основании сопоставления значений задержек потенциала на этих кривых со значениями равновесных потенциалов систем Cu/Cu₂O, Cu₂O/Cu(OH)₂ и Cu₂O/CuO предложен наиболее вероятный механизм катодного восстановления анодных окисных пленок на Cu.

Ф. Файзуллин

76816. Скорость коррозии эвтектической бинарной смеси. Отани (Othani Namio), Нихон киндзю-ку гаккайси, Nippon kinzoku gakkai-si, J. Japan Inst. Metals, 1957, 21, № 12, 736—739 (японск.; рез. англ.)

На основе анализа данных предыдущей работы (РЖХим, 1958, 53097), а также из сопоставления кривых перенапряжения η водорода для сплавов Cd-Bi, Sn-Bi и Zn-Sn различного состава в 1 н. H₂SO₄ с кривыми зависимости их скорости коррозии (СК) от доли одного из компонентов в сплаве (основного А или более благородного С) авторы приходят к выводу, что в случае катодного контроля условию $\eta_A > \eta_C$ отвечает максимум СК эвтектич. смеси, а условию $\eta_A < \eta_C$ — быстрое уменьшение СК. Г. Флорианович

76817. О применении закона Эйринга и других к реакциям на водородном электроде. Хориути, Кэли, Энъё, Фукуда (On the law of Eyring at al. on hydrogen electrode reactions. Horiuti Juro, Keli Tominaga, En'yo Michio, Fukuda Michiko), J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1957, 5, № 1, 40—51 (англ.)

Из литературных опытных данных для электродных р-ций выделения H₂ на Hg из водн. и неводн. р-ров и для каталитич. р-ции изотопного обмена между дейтерием и жидкой водой, между газообразным ND₃ и H₂ на Ni, а также для р-ции конверсии параводорода на Ni вычислены величины $\lg V$ при помощи ур-ния $i_0 = V \exp(-\Delta H/RT)$, устанавливающего зависимость тока обмена i_0 от т-ры T . Найден приблизительно одинаковый порядок величин $\lg V$ для этих р-ций, определенный ранее (Eyring и др., J. Chem. Phys., 1939, 7, 1053) для р-ций электролитич. выделения H₂ на электродах из различных материалов. При помощи ранее развитой статистич. теории скоростей р-ций (Horiuti, J. Res. Inst. Catalysis, 1948, 1, 8) выведены ур-ния для расчета V . Полученные ур-ния показывают, что главную часть $\lg V$ составляет энтропия исходного комплекса, соответствующего стадии, определяющей скорость электродного процесса, что может быть использовано для выяснения природы этой стадии. Авторы

считают, что результаты расчета величин V согласуются с предположением о существовании каталитич. или электрохим. механизмов, но не согласуются с механизмом Эйринга. Ур-ния авторов предсказывают уменьшение величины V с ростом т-ры и увеличение V с ростом давления.

Н. Хомутов

76818. Влияние pH на каталитическую активность реакции выделения водорода на α - и β -палладий-водородных катодах. Шульдинер, Хор (Effect of pH on the catalytic activity of hydrogen-producing reactions on α - and β -palladium-hydrogen cathodes. Schuldiner Sigmund, Hoare James P.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 4, 504—506 (англ.)

При $27 \pm 1^\circ$ ранее описанным методом (РЖХим, 1955, 31328; 1957, 18718; 1958, 20775) измерено перенапряжение водорода η на катодной и анодной сторонах биэлектрода из α -Pd-H и на катодах из β -Pd-H в перемешиваемых водн. р-рах KOH + Na₂SO₄ в интервале $10^{-4.5}$ — 10^{-2} а/см² при pH 10,2 и 12,0. При малых i зависимость η от i линейная. Для α -Pd-H линейная часть зависимости (η , $\lg i$) имеет константу b ур-ния Тафеля, равную 0,12 в. Для β -Pd-H зависимость (η , $\lg i$) имеет 2 линейных пересекающихся участка. Для нижнего участка $b = 0,125$ в, а для верхнего $b = 0,29$ в (pH 12,0) и 0,25 в (pH 10,2). Для р-ций выделения водорода вычислены константы скорости $k = -di/d\eta$, которые вместе с ранее полученными величинами k для кислых р-ров (см. ссылку выше) приведены в системе координат (k , pH). В интервале pH 0—2 величины k линейно уменьшаются с ростом pH (более сильно для β -Pd-H); в области pH 2—12 величины k одинаковы для обоих сплавов и не изменяются с ростом pH. По мнению авторов, полученные результаты подтверждают ранее сделанные ими выводы о том, что водородные ионы и молекулы воды на Pd-катадах восстанавливаются в атомы водорода одновременно. Н. Хомутов

76819. Адсорбция и перенапряжение. Кривые поляризации платинированной платины, содержащей бром. Бонне, Лаплюи (Adsorption et surtension. Courbes de polarisation de platine platineé ayant fixé du brome. Bonnemay Maurice, Laplume Gérard), J. rech. Centre nat. rech. scient., 1957, № 39, 119—124 (франц.)

Сняты изотермы адсорбции (А) брома из р-ра 1 н. NaBr на платинированной Pt при 3—40° (определялось изменение конц-ии Br⁻ в р-ре). Теплота А при 40° равна 13 ккал/моль. При 0° А протекает как р-ция 1-го порядка с константой скорости $0,34 \cdot 10^{-4}$. При 30° механизм А более сложен; кажущийся порядок р-ции 2,5. Установлено, что применение закона Фарадея для определения кол-ва брома, фиксированного на платинированной Pt путем электролиза, является ошибочным и поэтому, хотя качеств. выводы ранее опубликованной работы (РЖХим, 1956, 3524) остаются верными, в цифровые данные необходимо внести соответствующие поправки.

Б. Каплан

76820. Перенапряжение при выделении водорода из щелочных растворов. Жолудев М. Д., Стендер В. В., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 5, 719—723

Измерено перенапряжение η при выделении H₂ из 0,6 и 6,0 н. NaOH на технич. Mg, Zn, Pb, Sn, Cd, Zr, Ta, Ti, Mo, Mn, Cr, Bi, Sb, Ag, Cu, Co, нержавеющей стали 1X18H9T, Ni, Fe (торговой мягкой жести) и Al при 25° (в случае Zn и Sb также при 50 и 75°) при 10^{-3} — $0,4$ а/см². η измерялось после установления постоянного значения потенциала. Для всех металлов, кроме Bi, зависимости (η , $\lg i$) являются прямыми линиями с коэф. наклона от 0,12 до 0,35 в (в 6,0 н. NaOH). Кривая для Bi состоит из двух линейных участков с переходом к более пологому при $i = 0,02$ а/см². Температурный коэф. η для Zn и Sb 1,8—2,2 мВ/град в интервале т-р 25—75°. Снижение конц-ии NaOH в 10 раз

приводят к возрастанию η на Zn и Sb на 50—70 мв.

76821. Перенапряжение водорода и кислорода на никеле в растворах едкого кали, содержащих добавки различных солей щелочноземельных металлов. Закржевская А. В., Цыганов Г. А., Изв. АН УССР. Сер. хим. н., 1957, № 2, 13—25 (рез. уzb.) В продолжение работы (РЖХим, 1957, 71246) изучалось действие хлоридов, карбонатов и сульфатов щел.-зем. металлов (насыщ. р-ры) на перенапряжение η выделения H_2 и O_2 на Ni из 7 н. КОН в интервале i 10^{-4} — $1,0$ а/см² при 30°. Показано, что $CaCO_3$ и $BaSO_4$ не влияют на η H_2 ; $MgCO_3$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ и $BaCl_2$ повышают, а $MgSO_4$ и $CaSO_4$ понижают η H_2 . Все исследованные добавки при $i > 10^{-3}$ а/см² повышают η O_2 . Авторы полагают, что механизм действия солей щел.-зем. металлов состоит в том, что молекулы соли при адсорбции на электроде меняют скачок потенциала в двойном электр. слое.

76822. К механизму электровосстановления кислорода на железе. Афанасьев А. С., Шевченко В. В., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 2, 158—161

Исследовано электровосстановление O_2 на окисленной поверхности стали в 0,1 н. КОН (конц-ия H_2O_2 в р-ре определялась тремя различными методами). Выяснен режим электролиза, благоприятный для накопления и сохранения H_2O_2 в щел. р-ре при электровосстановлении O_2 . По мнению авторов, при электровосстановлении O_2 на окисленной поверхности стали существенное значение имеет перекисный механизм.

76823. Полярграфическое изучение кинетики окисления ионов хлора. Тедорадзе Г. А., Научн. докл. высш. школы, Химия и хим. технол., 1958, № 2, 250—254

С помощью вращающегося дискового Pt-микроэлектрода изучена кинетика окисления ионов Cl^- в р-рах, подкисленных H_2SO_4 или $HClO_4$, при конц-ии Cl^- (C) до 0,12 М. С целью поддержания постоянства скорости наложения потенциала при снятии поляризационных кривых (ПК) использован автоматич. полярограф. Перед снятием каждой ПК Pt-микроэлектрод активировался 5-кратной сменой потенциала E от +1,8 до -0,1 в (н. в. э.). При $C < 0,005$ М ПК имеет перегиб при $E = 1,8$ в; при больших C и тех же E появляется максимум, причем E максимума не зависит от C . Макс. ток i (макс.) при числах оборотов $m = 12000$ об/мин растет линейно с C ($C = 0,003$ —0,12 М), что указывает на первый порядок р-ции по Cl^- , так как изучением зависимости i (макс.) от V_m показано, что при любых m величина i (макс.) не достигает полной величины диффузионного тока. Зависимость i (макс.) от $[H^+]$ при высоких m выражается у-нием i (макс.) = $\text{const } V [H^+]$. Анализ р-ра после электролиза при E 1,4—1,6 в показал, что выход по току ClO_3^- сильно зависит от C , падая почти до нуля при повышении C . Эксперим. данные свидетельствуют о том, что разряд ионов Cl^- является общей и лимитирующей стадией всех процессов при анодной поляризации Pt в р-рах HCl. Образование ClO_3^- является вторичным процессом.

76824. О механизме электровосстановления в ряду штрибензол — анилин. Мартинюк Г. А., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 255—260

Методом поляризационных кривых (ПК) изучено восстановление (В) $C_6H_5NO_2$ (I), C_6H_5NO (II) и C_6H_5NHON (III) на гладком Pt-электроде в 2 н. H_2SO_4 . При быстром снятии ПК наблюдается линейная зависимость ϕ от lgi , тогда как при медленном снятии ПК получается ПК с максимумом; ПК, снятые в сторону положительных ϕ , лежат значительно ниже, чем ПК

прямого хода. Для I, II и III наблюдается спад i при $\phi = \text{const}$ во времени, причем зависимость (lgi , V) является линейной. Автор приходит к выводу, что лимитирующей стадией В I до $C_6H_5NH_2$ (IV) является В III, идущее по электронно-радикальному механизму, и что продукт В—IV — тормозит р-цию вследствие блокирования поверхности. Опытами на Pt-электроде, отравленном Hg, установлено, что В в ряду I—IV в общем протекает по электронному механизму, а В I и II может идти через H(адс.), особенно при небольших отрицательных ϕ .

76825. Некоторые преимущества использования ртутного катода при электросинтезе Кольбе. Нгуэн Динх-Нгуэн (Some advantages of using a mercury cathode in the Kolbe electro-synthesis. Nguyen Dinh-Nguyen), Acta chem. scand., 1958, 12, № 3, 585—586 (англ.)

Изучался электролиз р-ров смеси монометилового эфира янтарной к-ты (I) и ее Na-соли в метиловом спирте с применением обычной методики электро-синтеза Кольбе (Pt-электроды, р-р свободной к-ты с небольшой примесью соли), а также с применением видоизмененной методики (Hg-катод и вращающийся трубчатый Pt-анод, р-р I, нейтрализованный с образованием Na-соли на 50—100%). При применении обычной методики выход диметиладипината составлял 38%, а при использовании Hg-катода 55% (без вращения анода) и 68% (с интенсивным вращением анода).

76826. Катодный распад олова. Солзберг, Мис (Cathodic disintegration of tin. Salzberg H. W., Mies F.), J. Electrochem. Soc., 1958, 105, № 2, 64—66 (англ.)

В продолжение работ (РЖХим, 1954, 12530; 1955, 28582; 1958, 42701) исследовался катодный распад Sn при i порядка 1 а/см² в нейтр., кислых и щел. р-рах разных конц-ий. Отмечается, что большая часть Sn уходит с катода в виде металлич. Sn; в выделяющемся газе обнаруживаются только следы Sn. В щел. р-рах скорость распада Sn уменьшается в ряду $NaOH > KOH > NH_4OH$, а в нейтр.— в ряду $Na^+ > K^+ > Li^+ > NH_4^+ > H^+$. Повышение конц-ии щел. или нейтр. р-ра или добавление к-ты к нейтр. р-ру резко снижают скорость распада. Авторы полагают, что специфич. действие катионов является следствием противоположно направленных влияний величины катиона и прочности его адсорбционной связи с поверхностью. Обсужден механизм катодного распада Sn.

76827. Фотогальванический эффект в системе хлорофилл — аскорбиновая кислота. Хендрих (Efekt fotogalwaniczny w układzie chlorofil-kwas askorbiny. Hendrich Wacław), Roczn. chem., 1958, 32, № 1, 107—116 (польск.; рез. англ., русск.)

Фотогальванич. эффект в системе хлорофилл (I) — l-аскорбиновая к-та (II) изучался путем измерения э. д. с. цепи из Pt и насыщ. калом. электродов в р-ре 10^{-4} М I + 10^{-2} М II в водно-пиридиновой смеси (1:1). Потенциал E Pt-электрода в темноте близок к -5 ма (по н. в. э.). После 12 мин. освещения (O) E снизился до -100 мв; при этом характерная для I красная флуоресценция исчезла; такое поведение можно объяснить протеканием обратимой окислительно-восстановительной р-ции между возбужденным I и II. После выключения O E довольно быстро возрастал выше первоначального значения, что объясняется неполной обратимостью указанной р-ции. Исследовано влияние добавок небольших (10^{-2} М) кол-в посторонних ионов; Cu^{2+} вступает в р-цию с I, образуя производные I с меньшей реакционной способностью; кроме того, Cu^{2+} катализирует распад I. Таким образом, в присутствии иона Cu^{2+} обычная р-ция между I и II не происходит.

и О не влияет на E . Ионы Ni^{2+} и Mn^{2+} , каталитически разлагая I, оказывают аналогичное, хотя гораздо более слабое, влияние на кривую зависимости E от времени при О; регенерация I в темноте после выключения О заметно задерживается. Ионы J^- и Mg^{2+} не влияют на фотогальванич. эффект в изучаемой системе.

В. Левинсон

76828. Успехи полярографии за последние годы. Хань Цзи-кан, Хуасюэ шицзе, Ниа хуе ши jie, 1958, 13, № 2, 59—64; № 3, 104—107 (кит.)
Обзор. Библ. 112 назв.

В. Л.

76829. Измерение средних величин полярографических токов гальванометром с подвижной рамкой. Немец (Měření středních hodnot polarografických proudů galvanometrem s otáčivou cívku. Němec Ladislav), Chem. listy, 1958, 52, № 2, 330—335 (чешск.)

Описан точный метод определения среднего значения полярографич. тока при любой форме зависимости моментального тока от времени и для любого гальванометра. Значения, полученные описанным методом, отличаются от иногда применяемого арифметич. среднего колебания только в случае кривых с большими несимметрич. колебаниями.

P. Zuman

76830. Полярографический ток, определяемый диссоциацией электроактивного соединения с образованием электроактивного и электронеактивного веществ. Чижек, Корыта, Коутецкий (Polarografický proud řízený disociací elektroaktivní sloučeniny na látku elektroaktivní a látku elektroinaktivní. Cížek Jiří, Koryta Jiří, Koutecký Jaroslav), Chem. listy, 1958, 52, № 2, 201—213 (чешск.)

Вычислены значения мгновенных i и предельных токов i_d для случая, когда в р-ре присутствует только комплекс и нет избытка комплексообразователя. При распаде комплекса (В) образуется электроактивный комплексообразователь (С) и электроактивный ион металла (А) по ур-нию $B \rightleftharpoons C + A^{n+}$. Значения i/i_d , вычисленные с применением точной теории, сравнены с результатами, вытекающими из приближенной теории, и проверены для случая комплекса нитрилтриуксусной к-ты с ионом Cd^{2+} . В этих условиях наблюдаются 2 волны восстановления, более отрицательная соответствует необратимому восстановлению к млекса, а более положительная — восстановлению свободного иона Cd^{2+} , образовавшегося при диссоциации комплекса. Суммарная высота волн определяется скоростью диффузии, высота первой волны — скоростью диссоциации. Равновесие в р-ре не полностью сдвинуто в сторону комплекса.

P. Zuman

76831. Осциллографические полярографические потенциалы электродных процессов. Кемуля, Кублик (Oscyllograficzne potencjaly reakcji elektrodowych. Kemula Wiktor, Kublik Zenon), Roczn. chem., 1956, 30, № 4, 1259—1273 (польск.; рез. русск., англ.)

Осциллографическим методом Гейровского путем снятия кривых (V, t) измерены (с точностью $\pm 0,02$ в) катодные и анодные потенциалы полярографич. процессов для ионов: Tl^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} и Sn^{4+} , на фоне 18 различных индифферентных электролитов. Найдено, что характер ступенек на осциллограммах для Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} зависит от периода капания электрода (t); ступеньки становятся более отчетливыми при увеличении t до 8—15 сек. Для исследования разб. р-ров Li^+ и Al^{3+} требуется электрод с t до 60 сек. Применение электродов с такими высокими t позволяет определять нарастание конц-ии вторичных продуктов электролиза на поверхности электрода. В ряде случаев присутствие

O_2 в р-ре вызывало образование новых ступенек, которые приписаны продуктам взаимодействия H_2O_2 с исследуемыми ионами.

С. Майрановский

76832. Связь между электронным строением и полярографическим поведением неорганических деполаризаторов. IV. Электродные процессы, в которых участвуют $(n-2)f$ -электроны. Влчек (Vztah mezi elektronovou strukturou a polarografickým chováním anorganických depolarizátorů. IV. Elektrodové procesy, jichž se zúčastňují $(n-2)f$ elektrony. Vlček Antonín A.), Chem. listy, 1958, 52, № 2, 214—227 (чешск.)

Как правило, окисление ионов Eu^{2+} происходит при более положительных E , чем восстановление ионов Eu^{3+} , т. е. необратимо. Разница между $E_{1/2}$ катодных и анодных волн, а также форма волн зависят от характера фона. Галогениды вызывают сдвиг $E_{1/2}$ и влияют на коэф. наклона волн. При более высоких конц-ях галогенидов (напр., 7 M Cl⁻ или 0,05 M J⁻) разница между $E_{1/2}$ анодной и катодной волн настолько мала,

что получается единая анодно-катодная волна, наклон которой, однако, не согласуется с теоретическим. Только в р-рах этилендиаминтетрауксусной к-ты получается единая обратимая волна. В нижней части катодной и анодной волн токи при постоянном E обладают кинетич. характером. С увеличением времени образования капли $E_{1/2}$ катодной волны сдвигается в положительную, а $E_{1/2}$ анодной волны — в отрицательную сторону. Наклон катодной волны тем меньше, чем меньше время образования капли; наклон анодной волны не зависит от времени образования капли. Тра и добавки желатина также сильнее влияют на катодную, чем на анодную волну. Влияние желатина на волны исчезает в присутствии более высоких конц-й галогенидов. В р-рах Eu^{3+} наблюдается волна каталитич. выделения H_2 при более отрицательных E . Сделан вывод, что: 1) механизм катодного и анодного процессов различен; 2) при восстановлении Eu^{3+} образуются две формы Eu^{2+} в результате двух параллельных р-ций, соотношение скоростей которых изменяется с т-рой и составом р-ра; 3) в противоположность этому окисление протекает по простому механизму. При восстановлении электрон переходит непосредственно в орбиту иона Eu^{3+} , а при другом механизме адденды образуют мостик для обмена электрона между электродом и центральным ионом. На электроде предполагается присутствие возбужденных ионов $*Eu^{2+}$. Сообщ. III см. РЖХим, 1957, 44188. P. Zuman

76833. Физико-химическое изучение l-фенилацетилкарбинола и метилбензоилкарбинола. I. Изучение полярографического поведения l-фенилацетилкарбинола и метилбензоилкарбинола. Федоронок (Fyzikálno-chemické štúdium l-fenylacetylkarbinolu a methylbenzoylkarbinolu. I. Štúdium polarografického clovenia l-fenylacetylkarbinolu a methylbenzoylkarbinolu. Fedoroňko Michal), Chem. zvesti, 1958, 12, № 1, 17—23 (словацк.; рез. русск., нем.)

Показано, что l-фенилацетилкарбинол (I) в буферных р-рах с $pH > 7$ дает двухэлектронную волну восстановления, $E_{1/2}$ которой не зависит от pH. Высота волны I изменяется линейно с его конц-ей; температурный коэф. диффузионного тока 1,86%/град. График волны $E, lg i/(i_p - i)$ прямолинеен, наклон отвечает кажущемуся числу электронов $n = 1,1$. Метилбензоилкарбинол (II) в р-рах с $pH < 5$ дает одну двухэлектронную волну, $E_{1/2}$ которой смещается на —90 мв с ростом pH на единицу. При $pH > 5$ волна падает и при pH 7 исчезает; одновременно (при pH > 5) проявляется 2-я волна. Сумма обеих волн постоянна и равна высоте 1-й волны в кислых р-рах. $E_{1/2}$ 2-й волны не зависит от pH; при pH > 10 эта

волны начинает уменьшаться. $E_{1/2}$ волн I и II становятся положительнее с ростом концентрации катионов в р-ре, причем это смещение возрастает в ряду $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Li}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{CH}_3\text{NH}_3^+ < \text{NH}_4^+$. С. Майраповский 76834. Полярографическое восстановление транс-уро-кановой кислоты. Кута, Крейчи (Polarografická redukce kyseliny trans-urokanové. Kůta Jaroslav, Krejčí Eduard), Chem. listy, 1957, 51, № 12, 2225—2231 (чешск.). Транс-урокановая (имидазолакриловая) к-та восстанавливается при pH 0—9 с присоединением двух электронов, причем, по всей вероятности, происходит восстановление двойной связи в боковой цепи. Определены значения полярографич. констант диссоциации: $pK'_1 = 5,6$ (в веронал-ацетатном буфере), 5,85 (в фосфатном буфере); $pK'_2 = 7,1$ (в веронал-ацетатном буфере), 7,35 (в фосфатном буфере и буфере Бриттона—Робинсона); $pK'_3 = 8,5$ (в веронал-ацетатном буфере с 0,16 M CaCl_2). При высоких pH высота волны падает во времени (10% через один час). Необратимое электродного восстановления исследовалась при помощи кривых dV/dt , V и при помощи переключающей Калоусека. Первая часть кривой диссоциации приписана катиону транс-урокановой к-ты (pK неизвестно), вторая — диссоциации к-ты с $pK = 3,5$, а третья — диссоциации одновалентного аниона с $pK = 5,9$. Эксперим. данные согласуются с теоретич. ходом кривой диссоциации для двуосновной и одноосновной к-ты. Определены константы скорости рекомбинации одновалентного катиона $k_{r2} = 8,7 \cdot 10^{13}$ и двухвалентного катиона $k_{r3} = 9,2 \cdot 10^{10}$ $\text{моль}^{-1} \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$. Р. Zuman 76835. Полярографическое восстановление Δ^4 -3-кетостероидов в хорошо забуференных средах. Каба-сакалян, Мак-Глоттен (Polarographic reduction of Δ^4 -3-ketosteroids in well-buffered media. Kabasakalian Peter, McGlotten James), J. Electrochem. Soc., 1958, 105, № 5, 261—264 (англ.). Изучено полярографич. поведение протестерона (I), тестостерона (II), метилтестостерона (III), тестостеронпропионата (IV), 17-гидроксипротестерона, 11-дигидроксипротестерона (V), 11-дигидроксипротестерона-ацетата (VI) и 11-дигидро-17-гидроксипротестерона (VII) в 50%-ных водно-спирт. органич. буферных р-рах. $E_{1/2}$ всех стероидов линейно зависит от pH (1,3—10,5), причем $dE_{1/2}/dpH = -0,060$ в. В кислых р-рах i (пред.) несколько больше, чем в щел., за исключением V и VI. Для I, II, III, IV и VII i (пред.) пропорционален концентрации в интервале $2 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ M, для V и VI эта зависимость нелинейная. Значение i из урния Ильковича близко к единице, что указывает на восстановление до пинакола. При восстановлении стероидов имеется одна волна диффузионного характера. Для I, V и VI наблюдается дополнительная каталитич. волна в буферных р-рах с pH 3 и 4. У I, II, III и V не наблюдается двойной волны в щел. р-рах, как было обнаружено ранее (РЖХим, 1955, 3523). Наличие двойной волны объяснено влиянием состава буферного р-ра, а не pH. Н. Малюгина

См. также: Электросаждение металлов 78340. Коррозия 78001, 78014. Полярография 76698, 76938, 77198, 77201, 77229, 77237, 77282, 77311, 77331, 77339, 77353, 77364. Электропроводность 76285, 76521, 76917

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор Н. А. Фукс

76836. Принципы адгезии. IV. Влияние внешних факторов на адгезию. Хауинк (The principles

of adhesion. IV. The influence of external factors on the adhesion. Houwink R.), Metalen, 1957, 12, № 14, 262—269 (англ.).

Часть III см. РЖХим, 1958, 31899.

76837. Адгезионная прочность при обледенении твердых тел. Рэраты, Тейбор (The adhesion and strength properties of ice. Raraty L. E., Tabor D.), Proc. Roy. Soc., 1958, A245, № 1241, 184—201 (англ.).

Исследована прочность адгезии при обледенении различных твердых поверхностей. На чистой поверхности металла поверхность раздела (ПР) обладает большей прочностью, чем лед, и разрушение происходит внутри льда. Характер разрушения зависит от напряжений, возникающих вблизи ПР. При больших растягивающих напряжениях (F) лед разрушается, как хрупкое в-во, и разрушающее напряжение (F_0) не зависит от т-ры. Если F меньше некоторого крит. значения, то лед разрушается, как вязкое тело, и F_0 линейно растет с понижением т-ры. В этом случае разрушение, по-видимому, происходит вследствие достижения критич. скорости крипа. При загрязнении поверхности металла прочность соединения уменьшается. На поверхности полимеров прочность ПР меньше прочности льда, и разрушение происходит по ПР. Опыты, в которых чистая или смазанная сферич. поверхность металла или полимера скользила под нагрузкой по льду, показали, что сила трения в этих условиях пропорциональна прочности ПР; результаты аналогичны полученным при исследовании прочности. Этим подчеркивается близкая связь между явлениями трения и адгезии. Из результатов опытов следует, что удаление льда лучше всего достигается при обеспечении «хрупкого» разрушения. Разрушающее усилие можно уменьшить, добавляя небольшие кол-ва соответствующих солей, так как последние снижают сопротивление при вязкой деформации, если т-ра системы выше эвтектической. На гидрофобных в-вах (особенно, на политетрафторэтилене) адгезия льда весьма слаба. В. Дункский

76838. Механизм граничной смазки и свойства граничного смазочного слоя. Ближний и дальний порядок действия в теории граничной смазки. Дерягин Б. В., Карасев В. В., Захавеева Н. Н., Лазарев В. П. (The mechanism of boundary lubrication and the properties of the lubricating film. Short- and long-range action in the theory of boundary lubrication. Deryaguin B. V., Karashev V. V., Zakhavaeva N. N., Lazarev V. P.), Wear, 1958, 1, № 4, 277—290 (англ.; рез. нем.). Перевод. См. РЖХим, 1957, 7075.

76839. Подъем жидкости в капиллярах переменного сечения и капиллярный гистерезис. Кусаков М. М., Некрасов Д. Н., Докл. АН СССР, 1958, 119, № 1, 107—109

Из рассмотрения общих условий равновесия жидкости в капиллярах (К) сделан вывод о существовании нескольких высот h капиллярного подъема для К переменного сечения (капиллярный гистерезис). Эксперим. проверка этого вывода была проведена при помощи специально изготовленных стеклянных К, периодически сужающихся и расширяющихся по синусоидальному закону согласно ф-ле $r = a + \beta \sin \gamma h$, где r — радиус К $a = 0,034$, $\beta = 0,022$ и $\gamma = 3,38$. Теоретически должно было существовать 5 значений h , соответствующих устойчивому равновесию, и 4 — неустойчивому. На опыте наблюдались все 5 значений h , практически совпадающих с вычисленными, причем наиболее устойчивым оказалось положение мениска, соответствующее миним. значению h . М. Липец

76840. Стрессинг адсорбционного слоя на границе концентрированный неводный раствор — воздух. II.

Старобинцев Г. Л., Пикулик В. А., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 4, 756—759 (рез. англ.)

В развитие предыдущей работы (сообщение I, РЖХим, 1958, 20812) изучены свойства адсорбционных слоев бензола на поверхности его конц. р-ров в некоторых полярных производных бензола. Показано, что эти слои полимолекулярны в бензиловом спирте и феноле и мономолекулярны в нитробензоле и хлорбензоле. При этом максим. адсорбция (толщина слоя) оказывается тем большей, чем сильнее выражены отклонения от идеального состояния. Рассмотрена связь строения адсорбционных слоев с корреляционным параметром r -рителя и степенью ассоциации компонентов р-ров.

А. Таубман

76841. Уравнение Гиббса и уравнение состояния растворимых ионизированных монослоев на поверхности раздела масло—вода в отсутствие добавок электролитов. Хейдон, Филлипс (The Gibbs equation and the surface equation of state for soluble ionized monolayers in absence of added electrolyte at the oil-water interface. Haydon D. A., Phillips J. N.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 5, 698—704 (англ.)

С помощью измерений поверхностного натяжения σ и поверхностного потенциала водн. р-ров лаурилсульфата Na (I) и додецилтриметиламмонийбромид (II) на границе с углеводородом и расчетов адсорбции по ур-нию Гиббса выяснена применимость к адсорбционным слоям ионизированных поверхностноактивных в-в (ПАВ) различных форм ур-ния состояния. Установлено, что в отсутствие электролитов для II строго применимо ур-ние $\pi = 2kT/(A - A_0) + 6 \cdot 10^5 \{ch \cdot sh^{-1}(134/Ac^{1/2}) - 1\}$, (π — поверхностное давление, A — площадь на молекулу, A_0 — миним. значение A и c — конц-ия ПАВ), т. е. ур-ние, содержащее коэф. 2 в первом члене (РЖХим, 1956, 22126; 1958, 3990). Для I вопрос остается спорным. Показано, что на результатах измерений σ р-ров резко сказывается влияние даже следов загрязнений воды электролитами, что и объясняет, по-видимому, расхождения в эксперим. данных и выводах ряда авторов о применимости того или иного ур-ния состояния адсорбционных слоев.

А. Таубман

76842. Поверхностный потенциал растворов аминокислот на поверхности раздела с воздухом. Сугавара, Симура (Surface potential of amino acids solution in air-water interface. Sugawara K., Shimura K.), Tohoku J. Agric. Res., 1954, 4, № 3—4, 257—262 (англ.)

Измерения поверхностного потенциала ΔV р-ров аминокислот (лизина, аланина, лейцина, аргинина и др.) показывает, что ΔV возрастает с увеличением числа метиленовых групп в молекуле к-ты и имеет более высокие значения у l -кислот по сравнению с соответствующими d -кислотами. В р-рах смесей к-т величина ΔV изменяется неаддитивно и значительно превышает сумму ΔV обоих компонентов. Эти результаты находятся в согласии с данными по поверхностной активности к-т, указывая на параллелизм между величиной ΔV и их конц-ией в поверхностном слое р-ров.

А. Таубман

76843. Поверхностное натяжение и поверхностный переход в разбавленных водных растворах лаурилового спирта и лаурилсульфата натрия. Росс, Эпштейн (Surface tension and surface transition of dilute aqueous solutions of lauryl alcohol in sodium lauryl sulfate. Ross John, Epstein M. B.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 5, 533—535 (англ.)

При исследовании температурной зависимости поверхностного натяжения σ водн. р-ров лаурилсульфата Na, содержащих лауриловый спирт, при конц-ях

ниже c (кр.) обнаружен переход в адсорбционных слоях на поверхности р-ров, аналогичный переходу в различные поверхностной вязкости в тех же р-рах (см. след. реф.) и связанный с изменением состояния адсорбционных слоев при определенных т-рах. Установлено, что при этом т-ры перехода в обоих случаях совпадают. В соответствии со значительным понижением σ в узком интервале т-р, теплосодержание и энтропия поверхностных слоев р-ров в области перехода резко возрастают. В отсутствие лаурилового спирта в изученном интервале т-р (15—45°) такие переходы не наблюдаются.

76844. Температуры перехода монослоев и поверхностная вязкость в разбавленных водных растворах лаурилового спирта и лаурилсульфата натрия. Росс (Transition temperatures of monolayers and surface viscosity of dilute aqueous solutions of lauryl alcohol in sodium lauryl sulfate. Ross John), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 5, 531—533 (англ.)

Исследована зависимость т-ры перехода, при которой происходит резкое падение вязкости смешанных адсорбционных слоев на поверхности р-ров лаурилового спирта и лаурилсульфата Na, от конц-ии каждого из компонентов. Показано, что этот эффект следует рассматривать как результат перехода монослоев из анизотропного (конденсированного) в изотропное (жидко-расширенное) состояние, аналогичного тому, который происходит, напр., в нерастворимых монослоях длинноцепочечных жирных спиртов на поверхности воды. Полученные данные сопоставлены с результатами исследований других авторов скорости течения жидкости из пленок пены, которая также обнаруживает изменение при тех же т-рах; сделан ряд заключений о структуре смешанных адсорбционных слоев поверхностноактивных в-в в р-рах.

А. Таубман

76845. Энергетические соотношения при образовании монослоев. Растекание длинноцепочечных жирных кислот на поверхности воды. Бойд (Energy relations in monolayers formation: the spreading of long-chain fatty acids on aqueous surfaces. Boyd G. E.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 5, 536—541 (англ.)

На основании измерений давления растекания монослоев (МС) алифатич. к-т C_{13} — C_{16} по поверхности воды при разных т-рах (5—70°) и мол. площадей в равновесных слоях (A) рассчитаны теплота Q , энтропия ΔS , свободная энергия и энтальпия ΔH образования этих МС. В отличие от адсорбции из р-ров образование МС путем растекания из кристалла происходит с поглощением тепла (положительные ΔS и ΔH). Наоборот, растекание из расплава (выше т-ры плавления происходит с выделением тепла (отрицательные ΔS и ΔH), что свидетельствует о большей упорядоченности расположения молекул в МС, чем в расплаве, несмотря на менее плотную их упаковку. У четных гомологов Q имеет большую величину по сравнению с нечетными вследствие большей энергии связей в их кристаллах. При образовании МС из кристаллов с возрастанием A ΔH и ΔS также возрастают и притом тем больше, чем длиннее углеводородные цепи молекул. ΔS в исследованных МС значительно ниже, чем в газообразных МС, что указывает на меньшую свободу движения молекул в первых. А. Таубман

76846. Исследование мономолекулярных пленок. VII. Измерение поверхностной вязкости методом увеличенного диска. Кнор, Калоусек, Богачкова (Výzkum monomolekulárních filmů. VII. Měření povrchové viskozity metodou vlečeného disku. Knor Zlatko, Kalousek Miro, Boháčková Vlasta), Chem. listy, 1957, 51, № 6, 1036—1045 (чешск.)

Предложено 2 варианта определения поверхностной

жидкости λ методом увлекаемого диска. При измерениях в кольцеобразном канале использована ф-ла Факсена для сопротивления движению цилиндра в вязкой среде, ограниченной двумя параллельными стенками. При измерениях в свободной жидкости λ рассчитывалась по ф-ле, содержащей константу приращения, определяющуюся вспомогательными измерениями. Опыты подтвердили применимость обеих ф-л. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 46534. Резюме авторов 1947. Коэффициенты аккомодации газов, хемосорбирующихся на поверхности твердых тел. II. Киселев (The sticking probabilities of gases chemisorbed on the surfaces of solids. II. Kisliuk P.), Phys. and Chem. Solids, 1958, 5, № 1-2, 78—84 (англ.)

Развита ранее (РЖХим, 1958, 63921) статистическая теория хемосорбции (ХС) газов на твердых поверхностях распространена на случай диссоциативной ХС молекулярных молекул. Как и прежде, предполагается, что ХС происходит не мгновенно, а лишь через предельное состояние физ. адсорбции (ФА). Показано, однако, что предположение об обязательной ФА каждой попадающей на поверхность молекулы с последующим быстрым установлением теплового равновесия с решеткой твердого тела может объяснить наблюдаемую независимость коэф. аккомодации α от W от степени покрытия только в том случае, если на чистой поверхности $W \alpha_N \approx 1$. Но на опыте всегда получается $\alpha_N \leq 0.5$. На основании теоретич. анализа процесса соударения молекулы газа с твердой поверхностью и литературных значений α для He, Ne, Ar на W, а также N_2 , Ar, Kr и H_2 на Pt сделан вывод, что значительная доля молекул, физически адсорбированных на твердой поверхности, десорбируется, не приходя в состояние теплового равновесия с ней. Введение соответствующего параметра в основное уравнение теории устраняет ее несоответствие с опытом.

3. Высоцкий 1948. Адсорбция паров азота на графитированных поверхностях и угле. Киселев А. В., Храпова Е. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, № 4, 389—402

В широком интервале p/p_s 10^{-6} —1 исследована адсорбция N_2 при -195° на ряде образцов исходных и графитированных при 1700° в токе H_2 саж (I) и активированного угля. Найдено, что графитирование I значительно снижает шероховатость поверхности, делает ее более однородной и изменяет хим. природу поверхности в результате разрушения поверхностных хим. соединений. Прокаливание угля в этих условиях вызывает частичное спекание его скелета и значительно уменьшает объем пор. Проведено сравнение полученных данных с адсорбцией паров Ar, Kr и CH_4 на графитированных I и графите. Найдено, что выше крит. p адсорбционного слоя изотермы имеют волнообразный характер, а ниже критической (на примере Kr и CH_4) — ступенчатый вид в соответствии с более разграниченным заполнением различных слоев адсорбата на поверхности.

А. Карнаухов 1949. Теплода адсорбции паров бензола и гексана на кварце. Исириян А. А., Киселев А. В., Докл. АН СССР, 1958, 119, № 4, 731—734

При помощи адсорбционно-калориметрич. установ. (РЖХим, 1958, 39079) измерены изотермы адсорбции (A) и дифференциальные теплоты A Q паров бензола и гексана на кварцевом порошке с уд. поверхностью 40 m^2/g . Изотермы имеют характерный для непористых адсорбентов S-образный вид, но, начиная с относительного давления 0,95, на них появляется узкая петля гистерезиса, связанная с капиллярной конденсацией в вазорах между частицами уплотненного кварцевого порошка. Кривые зависимости Q от степени заполнения поверхности вначале резко падают, и уже

после заполнения первых двух слоев Q весьма мало отличается от теплоты конденсации этих паров. В отличие от однороднопористых силикагелей (РЖХим, 1957, 40803) эти кривые не завершаются максимумами, так как свойства адсорбированной жидкости приближаются к свойствам нормальной жидкости постепенно. В работе дана систематизация максимумов Q для четырех основных структурных типов адсорбентов.

А. Карнаухов

76850. Адсорбция воды и регидратация активированной окиси алюминия. Папе (Adsorption d'eau et réhydratation des alumines activées. Papee Denis), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 16, 2377—2380 (франц.)

На каждом из образцов: 1) гидратилита, дегидратированного 4 часа при 250° до состава $Al_2O_3 \cdot 0,6H_2O$ (I); 2) геля псевдобемита, обезвоженного в вакууме в течение 50 час. при 400° , $Al_2O_3 \cdot 0,2H_2O$ (II), и 3) гидратилита, дегидратированного в вакууме 60 час. при 180° , $Al_2O_3 \cdot 0,6H_2O$ (III), — последовательно сняты: первая изотерма адсорбции (ИА) N_2 при -195° (посадочная площадка σ_N , принята равной $16,2 A^2$); первая ИА H_2O при 25° ($\sigma_{H_2O} = 10,6 A^2$) с последую-

щей откачкой и определением недесорбирующегося кол-ва x необратимо поглощенной H_2O ; вторая ИА H_2O и вторая ИА N_2 . Показано, что в случае I, где $x = 3,5\%$ и средний радиус пор r равен 10 — $20 A$, величина уд. поверхности S , вычисленная методом БЭТ по ИА N_2 (280 и $260 m^2/g$) и H_2O (250 и $235 m^2/g$), близки; это объяснено взаимной колич. компенсацией отклонений от теории БЭТ, вносимых необратимой адсорбцией H_2O . В случае II, где $x = 12,9\%$, а r равен 20 — $40 A$, большая необратимая адсорбция H_2O значительно (с 330 до $230 m^2/g$) снижает S_N , и определение S по первой ИА H_2O недопустимо. В случае весьма тонкопористого III ($r < 10 A$, $x = 12,5\%$) необратимая адсорбция H_2O делает внутреннюю поверхность III практически недоступной для N_2 (S по первой ИА N_2 равна 120 , и по второй $8 m^2/g$). Изучением регидратации q -окси алюминия (IV) с $S = 187 m^2/g$ показано, что необратимая адсорбция паров H_2O на IV способствует началу ее рекристаллизации, резко ускоряющейся при погружении IV в жидкую H_2O при 25° с полным превращением IV в байерит ($S \approx 50 m^2/g$) в течение 7 — 14 дней. См. также РЖХим, 1955, 37001.

3. Высоцкий

76851. Адсорбционный потенциал вблизи сферических частиц коллоидных размеров. Радужкевич Л. В., Докл. АН СССР, 1958, 119, № 3, 530—532

Выведены ф-лы для адсорбционного потенциала (P) вблизи сферич. частиц адсорбента и вычислены значения P над индивидуальными частицами с диам. 100 — $2000 A$ на расстояниях от их поверхности, отвечающих 2 — 3 мол. слоям адсорбата, и P в вазорах между двумя ($P_{1,2}$) и тремя ($P_{1,2,3}$) наиболее плотно упакованными частицами. Показано, что: 1) над одиночной сферич. частицей P уменьшается на 10 — 20% по сравнению с величиной P над плоской поверхностью (P_∞) при том же расстоянии от нее; 2) для частиц с диам. $\sim 100 A$ $P_{1,2} \approx 2P_\infty$, а для наименьших из рассмотренных частиц $P_{1,2} \approx 1,5 P_\infty$; 3) $P_{1,2,3}$ для крупных и мелких частиц равен $3P_\infty$ и $2,25 P_\infty$ соответственно. Сделан вывод, что в случае обычно применяемых в опытах и на практике систем, состоящих из большого числа сравнительно рыхло упакованных сферич. частиц колл. размеров, изотерма адсорбции при прочих равных условиях близка к изотерме для неконтактирующих частиц, так как некоторое повышение P в точках контакта частиц практически компенсируется

понижением P над свободной поверхностью частиц. См. также РЖХим, 1958, 56901.

3. Высоцкий 76852. Исследование капиллярной конденсации паров в высокодисперсных системах. Сообщение 2. Оценка некоторых приближенных расчетов капиллярно-конденсированных объемов. Сообщение 3. Капиллярная конденсация в ячейках из двух контактирующих шаров разного радиуса. Радуканович Л. В., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 3, 285—289; № 4, 403—410

2. Значения капиллярно-конденсированных объемов (V) жидкости близ точки контакта двух шаров, полученные на основании теории, развитой автором ранее (сообщение 1, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 1008), сопоставлены со значениями V , вычисленными по приближенным ур-ниям. Выводы этих ур-ний для пяти различных моделей основаны на допущении, что профиль мениска есть дуга окружности. Расчеты производились для шаров с радиусами $1 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ см при различных относительных давлениях пара бензола. Показано, что в случае шаров одинакового радиуса расхождения по сравнению с более точной теорией могут составлять 25—30% для лучших приближенных моделей. Для ячеек из неравных контактирующих шаров ошибки оказываются еще более значительными.

3. Проведены точные расчеты V в системах из двух шаров различного радиуса для разных относительных давлений и установлено, что отличие в величинах контактирующих шаров в 25% приводит к заметному повышению V по сравнению с V при одинаковых шарах.

Резюме автора

76853. Об определении истинного поглощения адсорбированных веществ по спектрам диффузного отражения адсорбатов. Жидков З. В., Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1958, 8(11), 110—114

Описанные ранее исследования (РЖХим, 1955, 20916, 20917) распространены на область адсорбционных явлений, где объектами служат порошки — адсорбенты, частицы которых имеют лишь поверхностную окраску (порошки стекол ТФ 5, К 14, кварца и пористые стекла, на которые из р-ра адсорбировались красители). Основные закономерности, в частности качеств. соответствие спектров диффузного отражения и истинного поглощения, оказываются такими же, как и для порошков цветного стекла, т. е. с частицами, прокрашенными насквозь. Соответствие спектров тем лучше, чем больше относительный показатель преломления адсорбента и связующей среды. В отличие от частиц со сплошной окраской в исследованных системах изменение геометрич. величины частиц не является оптич. фактором, влияющим на изменение спектра диффузного отражения, однако эти спектры могут сильно различаться, если физ.-хим. свойства адсорбирующей поверхности как-то изменяются с изменением дисперсности адсорбентов. В этих случаях изменения спектров отражают фактич. изменение состояния красителя, адсорбированного на порошке, с изменением величины его зерен.

С. Френкель

76854. Адсорбция и ее применение (изотерма адсорбции уксусной кислоты на угле из сахара). Поттерев А., Сб. студ. работ Краснодарск. гос. пед. ин-т, 1957, вып. 2, 184—192

76855. Некоторые свойства поверхностных пленок, образованных при адсорбции n -нонадекановой кислоты на механически активированных металлических поверхностях. Смит, Форт (Some properties of surface films formed by adsorption of n -nonadecanoic acid on mechanically activated metal surfaces. Smith Hilton A., Fort Tomlinson, Jr), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 5, 519—527 (англ.)

С помощью метода меченых атомов исследован процесс адсорбции и десорбции n -нонадекановой к-ты в р-рах в циклогексане на свежееобразованной (полученной в отсутствие кислорода воздуха механич. обработкой под слоем р-рителя) поверхности чистых Sn, In и Sn. Показано, что, как и у других металлов (РЖХим, 1958, 17250), их поверхность активирована адсорбирует I с образованием химически связанной с ней пленки соответствующего металлич. мыла. При этом максим. величина адсорбции, соответствующая мономолекулярному покрытию, у Sn достигается независимо от конц-ии, но тем быстрее, чем она выше у In — только в наименее разб. р-рах, а у Sn вообще не достигается ни на каком времени нахождения металла в р-ре. Установлено, что образующиеся хемо-сорбированные слои мыла на этих металлах, так же как и на Cu, Al и Mg, не сохраняются на поверхности, а десорбируются в объем р-рителя в соответствии со своей растворимостью в нем; пустые места в слое вновь заполняются за счет дополнительно адсорбирующихся молекул к-ты. Изучена кинетика этого процесса обмена и показано, что полученные результаты могут быть истолкованы на основе представления об участии в хемоадсорбционном взаимодействии на свежееобразованной поверхности металла электронов Крамера, ответственных за ее активацию.

А. Таубман 76856. К вопросу об измерении адсорбции высокополимеров. Патат, Шлибнер (Zur Messung der Adsorption von Hochpolymeren. Patat F., Schlißbener C.), Angew. Chem., 1958, 70, № 1, 26 (нем.)

Предложен метод определения адсорбции высокополимеров, позволяющий производить измерения без нарушения адсорбционного равновесия. Метод основан на изменении, вследствие адсорбции, веса адсорбента, погруженного в р-р полимера. Измерения производятся с помощью аналитич. весов, одна из чашек которых заменяется решеткой и вместе с помещенным на ней адсорбентом погружается в р-р адсорбируемого полимера. Приведенные данные по адсорбции пленками целлофана поливинилацетата, растворенного в бутаноне, подтверждают вывод об увеличении равновесной адсорбции с ростом мол. веса I. Поддубный

76857. Влияние условий осаждения гидроксидов алюминия на пористую структуру и сорбционные свойства активного глинозема. Белянский, Бурк (Wpływ warunków wytrącania wodorotlenku glinowego na strukturę kapilarną i własności sorpcyjne aktywnego tlenku glinu. Bielański Adam, Burk Maksymilian), Roczn. chem., 1958, 32, № 1, 93—105 (польск.; рез. англ., русск.)

Получено 2 серии образцов геля гидроксидов алюминия (I и II соответственно): 1) осаждением 24%-ным р-ром NH_4OH из р-ров нитрата Al и 2) 60%-ной HNO_3 из р-ра алюмината Na. В обоих случаях гели осаждались при комнатной т-ре или при 80° из р-ров различной конц-ии. После промывки дистил. H_2O и сушки при комнатной т-ре все образцы активировались при 450° в течение 30 мин. Описанным ранее (РЖХим, 1957, 76766) методом сняты изотермы сорбции паров H_2O из воздуха при 25° на активированных и регидратированных кипячением в дистил. H_2O образцах I и II и измерена кинетика поглощения H_2O . По обратным изотермам физ. адсорбции H_2O на регидратированных I и II методом БЭТ вычислены уд. поверхности S и по ур-нию Кельвина — распределение пор по радиусам. I и II резко отличаются по структурно-сорбционным свойствам: I (смесь байерита и гидрагиллита) более гидратирован, чем II (смесь бемита и гидрагиллита); в первые часы I быстрее сорбирует H_2O , чем II, но суммарное поглощение H_2O у I меньше, чем у II (35—40% и 55—60% соответственно); S у I больше (220—290 $\text{м}^2/\text{г}$), а преобладающий радиус

следован про-
вой к-ты (П-
ной) (полу-
ханиз, обра-
чистых Со-
х металлов
гиврована
и связанной
мыла. При
зетствующая
достигается
она выше
у Sn вообще
ждения ме-
ициса хемо-
тах, так же
поверхности,
ветствии со-
еста в слое
но адсорб-
а этого про-
результаты
авления об-
гвин на све-
тровов Кра-
А. Таубман
высококо-
fessung der
26 (нем.)
и высококо-
ерения без
Метод осво-
веса адсор-
рения про-
а из чаеи
с помеще-
р адсорби-
адсорбции
астворенно-
ичении рав-
Поддубный
окиси алю-
нные свой-
й, Бур-
ки glinow-
ujne акту-
m, Burk
№ 1, 93—

пор ($\leq 25 \text{ \AA}$) меньше, чем у II (180—230 $\text{м}^2/\text{г}$ и 25—55 А). В случае I конц-ия соли и т-ра мало влияют на свойства продукта; в случае II с ростом конц-ии исходного р-ра скорость поглощения H_2O сухим гелем II замедляется, а увеличение т-ры осаждения до 80° дает образцы с меньшей S и меньшим суммарным объемом пор. 3. Высоцкий
76858. Теория разделения редкоземельных элементов хроматографическим методом. Туницкий Н. Н., Некрасов В. В., Чернева Е. П., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 66—73
Выведены ур-ния для вычисления ширины хроматографич. пиков, определяемой внутренней диффузией в зернах сорбента и процессами переноса в текущем р-ре. Эксперим. данные зависимости ширины хроматографич. пиков Eu и Lu от скорости потока р-ра молочной к-ты согласуются с теорией и с ранее (РЖХим, 1956, 50421) полученными данными по размытию пиков в хроматографич. процессах без комплексообразования. Из хроматографич. опытов ранее описанным методом (РЖХим, 1957, 34101) вычислены коэф. внутренней диффузии европия (D_{Eu}) и лантана (D_{Lu}) в смоле КУ-2; при 880° $D_{\text{Eu}} \approx 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$, а $D_{\text{Lu}} \approx 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$. Измерены D редкоземельных элементов в смоле КУ-2, находящейся в контакте с р-рами соляной и лимонной к-т. В обоих случаях D практически одинаковы. D увеличиваются с ростом атомного номера редкоземельного элемента и немного возрастают с повышением pH р-ров. Выведено ур-ние для вычисления времени, необходимого для разделения двух элементов. Н. Туницкий

76859. Влияние ширины бумаги на величину R_f аминокислот. Уилмс, Хардинг (The effect of the width of paper on R_f values of amino acids. Willms Charles R., Harding W. M.), Mikrochim. acta, 1958, № 3, 411—414 (англ.; рез. нем., франц.)
Изучено влияние ширины бумаги на R_f аминокислот, имеющих высокое, среднее и низкое значение электрофр. точек (лизина, аланина, глутаминовой к-ты), при проявлении основными и кислыми проявителем. Установлено, что в обоих случаях (больше при проявлении основными проявителем) R_f растет с уменьшением ширины полосы бумаги, и особенно сильно при ширине $< 20 \text{ мм}$. Аналогичный эффект наблюдается при нанесении пятен близко к краю широкой полосы бумаги. Л. Дмитренко

76860. Хроматография неорганических веществ на бумаге. V. Зависимость между R и количеством растворителя (HCl-бутанол) при хроматографии в восходящем и нисходящем потоках. Ямада (Yamada Syoiti), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 1006—1009 (японск.)
Сообщение III см. РЖХим, 1958, 77161.
76861. Газовая хроматография. Такамия Нобуо, Синку когё, Vacuum Engng, 1958, 5, № 3, 86—93 (японск.)
Обзор. Библ. 10 назв.
76862. Газо-жидкостная хроматография. Грамстад (Gass-vaeske chromatografi. Gramstad Thor), Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi, 1958, 18, № 6, 81—91 (норв.; рез. англ.)
Обзор. Библ. 15 назв.

76863. Газо-жидкостная хроматография. Вегманн (Gas-Flüssigkeits-Chromatographie. Wegmann Klaus), Orion, 1958, 13, № 7, 569—572 (нем.)
Краткое изложение вопроса.
76864. Газовая хроматография с контролируемым изменением температуры. Ногар, Баннетт

(Programmed temperature gas chromatography. Nogare Stephen Dal, Bennett C. Eugene), Analyt. Chem., 1958, 30, № 6, 1157—1158 (англ.)

Для ускорения и улучшения эффективности разделения смесей целесообразно изменять т-ру хроматографич. колонки во время анализа. Смесь углеводородов (предельных C_5 , C_6 , C_7 и C_{10} и моноолефинов C_8 , C_{12} и C_{14}) разделяется на колонке длиной 120 см, заполненной сорбентом «Хромосорб», пропитанным силиконовым маслом. Разделение значительно лучше при постепенном нагревании от 50 до 235°, чем при постоянной т-ре 168°. Аналогично этому 9-компонентная смесь спиртов на той же колонке лучше разделяется при изменении т-ры от 48 до 245°, чем при постоянной т-ре 165°, в частности, в последнем случае не удается разделить CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Б. Анваер

76865. Движение и форма фронтов при газовой хроматографии. Олах, Шай (Progress and shape of chromatographic gas fronts. Oláh K., Schay G.), Acta chim. Acad. scient. hung., 1958, 14, № 3—4, 453—470 (англ.; рез. нем., русск.)

Разработана теория распространения хроматографич. фронта (ХФ), основанная на ур-ниях материального баланса. Для газовой хроматографии скорость потока нельзя считать постоянной, так как объемы газа, входящего в колонку и выходящего из нее, различны вследствие адсорбции. Допуская линейную зависимость между скоростью газового потока и кол-вом адсорбированного в-ва, авторы находят решение дифференциального ур-ния баланса. Отклонение от равновесия является движущей силой движения ХФ. Для кинетики Ленгмюра с учетом продольной диффузии доказано, что ХФ имеет S-образную форму. Эксперим. данные по адсорбции CO_2 на угле с H_2 в качестве газа-носителя показывают, что, в соответствии с теорией, чем выше конц-ия адсорбируемого газа, тем круче S-образная кривая. Б. Анваер

76866. Газо-жидкостная хроматография. Влияние размеров частиц носителя и содержания жидкой фазы на эффективность колонок. Чешир, Скотт (Gas-liquid chromatography: effect of support size and proportion of liquid phase on column efficiency. Cheshire J. D., Scott R. P. W.), J. Inst. Petrol., 1958, 44, № 411, 74—79 (англ.)

Применяемая аппаратура аналогична ранее описанной (РЖХим, 1957, 74092); стационарная фаза (СФ) — масло апиезон А, газ-носитель — смесь H_2 и N_2 (3:1). Изучена зависимость эффективности колонок, выражаемой числом теоретич. тарелок N , от скорости потока U и размера частиц носителя (измельченный изоляционный кирпич 30—200 меш). Диаметр колонки 3,6 мм. Чем меньше размер частиц, тем выше N при оптимальном значении $U = 37 \text{ мл/мин}$. Наилучшие результаты получаются, если размеры частиц лежат в узкой области. Для разделения смеси насыщ. углеводородов $\text{C}_5\text{—C}_7$ испытаны колонки с различным соотношением между кол-вами СФ и носителя (2,5—30 вес.% СФ). Оптимальное содержание СФ 20%. Исследовано разделение смесей насыщ. углеводородов $\text{C}_8\text{—C}_{11}$, метилциклопентана, метилциклогексана и ароматич. углеводородов до цимолы включительно на колонках различной длины (1,5—7,5 м); не удается разделить m - и p -ксилолы. Для высококипящих углеводородов лучше применять короткие колонки, для низкокипящих — длинные и одновременно уменьшать содержание СФ до 5%.

Б. Анваер
76867. Применение смешанных стационарных жидкостей в газо-жидкостной хроматографии. МакФадден (Use of mixed stationary liquids in gas-liquid chromatography. McFadden W. H.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 1, 479—481 (англ.)

Для разделения смесей моно- и дибромпроизводных

углеводородов на колонке длиной 2,5 м с He в качестве газа-носителя применены смеси силиконового масла SF-96 (I) и полиоксиэтиленсорбитанмоностеарата (Tween 60) (II). Т-ра колонки повышалась во время анализа от 40 до 125°. При применении смеси I и II (90:10) удается разделить все монобромпроизводные от C_2H_5Br до $C_6H_{13}Br$, 1,4- и 1,2- $C_2H_4Br_2$ и 1,2- $C_3H_5Br_2$, при применении же чистых I или II это не удается.

Б. Анваер

76868. Изучение сорбционных свойств диметилдиоктадециламмониевого бентонита при помощи газовой хроматографии. Уайт, Кауан (The sorption properties of dimethyldioctadecyl ammonium bentonite using gas chromatography. White D., Cowan C. T.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 4, 557—561 (англ.).

Как показал ранее Уайт (РЖХим, 1957, 74094), монтмориллонит, в котором обычно присутствующие катионы заменены на органич. катионы, может применяться для газовой хроматографии. Под названием В-34 выпущен в продажу монтмориллонит в диметилдиоктадециламмониевой форме. На этом сорбенте и, для сравнения, на целите, пропитанном вазелиновым маслом или твердым парафином, проведено разделение гексана, циклогексана, гептана, бензола, толуола и *o*-ксилола. Удерживающие объемы для насыщ. углеводородов при t -рах их кипения на В-34 значительно меньше, чем на колонках с вазелиновым маслом, для ароматических — больше. Из удерживающих объемов вычислены теплоты, энтропии и хим. потенциалы растворения и адсорбции. Полученные данные показывают, что ароматич. углеводороды по характеру адсорбции отличаются от алифатических: первые проникают между парафиновыми цепочками, а вторые адсорбируются на поверхности, образованной этими цепочками.

Б. Анваер

76869. Электрофоретическая подвижность сополимера лизина и аспарагиновой кислоты. Бергер (The electrophoretic mobility of a co-polymer. Berger A.), Recent Advances in Gelatin and Glue Res. London — New York — Paris — Los Angeles, Pergamon Press, 1958, 268 (англ.).

Кривые электрофоретич. подвижности (u) — рН для сополимера (I) лизина и аспарагиновой к-ты сопоставлены с кривыми u — рН для полилизина (II) и полиаспарагиновой к-ты (III) в интервале рН 2—11. Для I при рН < 6 и > 0 , т. е. полиион заряжен положительно; при рН 6 $u = 0$, а при рН > 6 $u < 0$. Для II в изученном интервале рН $u > 0$, а для III $u < 0$. В области рН > 7 ход кривой для I сходен с ходом кривой для II, но и имеет другой знак. Отмечается малое взаимное влияние диссоциирующих кислотных и основных групп. Сходство кривых для I и III подтверждает, по мнению автора, представление о простой структуре из неразветвленных цепей для желатинины.

Д. Фридрихсбергер

76970. Электрофорез полиэлектролитов. I. Электрофоретическое исследование поливинилового спирта. Хосано, Сакурада. II. Электрофоретическое исследование поливинилового спирта, частично ацетализированного глиоксиловой кислотой. Исе, Хосано, Сакурада (Electrophoresis of polyelectrolytes. I. Electrophoretic study of poly(vinyl alcohol). Hosono Masao, Sakurada Ichiro. II. Electrophoretic study of poly(vinyl alcohol) partially acetalized with glyoxylic acid. Ise Norio, Hosono Masao, Sakurada Ichiro), Mem. Fac. Engng Kyoto Univ., 1957, 19, № 4, 408—417; 417—425 (англ.).

I. Электрофорез поливинилового спирта (I) выявил тенденцию макромолекул мигрировать в буферных р-рах в сторону анода. Собственный заряд макромолекул обусловлен случайным образованием карбоксильных групп в процессе полимеризации; их кол-во не

превышает 3 на 1 молекулу со степенью полимеризации $P = 2810$; однако регистрируемые при конечных ионных силах μ подвижности и значительно выше, чем можно было бы ожидать. Очевидно, макромолекулы приобретают избыточный заряд за счет улавливания и адсорбции ионов соли на внутренних участках полимерных клубков, и не зависит от P , обусловлен электростатич. взаимодействием и взаимным экранированием макроионов.

II. Аналогичные опыты проводились с I, частично ацетализированным с помощью глиоксиловой к-ты. Здесь также μ не зависит от P , а в зависимости от конц-ии либо проходит у образцов с большой плотностью заряда через минимум, либо, если плотность заряда мала, убывает, как и в случае I. Зависимость μ от μ обычная, т. е. μ убывает с μ ; это значит, что если связывание ионов и имеет место, этот эффект перекрывается обычным экранированием зарядов противоионами.

С. Френкель

76871. Последние достижения в теории и практике ионообменных. Шёстрём (Ioninvaihtokemian viimeaikaisista tutkimustuloksista ja niiden soveltamisesta. Sjöström Eero), Suomen kem., 1958, 31, № 5-6, A110—A115 (финск.).

Обзор. Библ. 49 назв.

76872. Ионообменная кинетика. Нелинейная диффузионная проблема. Хельферих, Плессет (Ion exchange kinetics. A nonlinear diffusion problem. Helfferich F., Plesset M. S.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 418—424 (англ.).

С помощью электронной вычислительной машины произведены расчеты коэф. взаимной диффузии двух конкурирующих ионов, обладающих различной подвижностью при диффузии в фазе нонита. Расчеты производятся на основе диффузионного уравнения Нернста — Планка: $\Phi = -D_A [\text{grad} C_A + z C_A (F/RT) \cdot \text{grad} \phi]$, где Φ_A — диффузионный поток иона A, D_A — коэф. его диффузии, C_A — мол. конц-ия, z — зарядность, F — константа Фарадея, ϕ — электр. потенциал. Числовые решения получены для идеализированных систем из двух ионов для шести различных значений отношения их подвижностей, в зависимости от соотношения содержаний обоих ионов в ноните. Учет влияния ϕ делает систему уравнений нелинейной; для частного случая системы линейных уравнений тот же метод расчета приводит к значениям, согласующимся с вычисленными ранее. Предлагаются упрощенные ф-лы для практич. расчетов, дающие хорошее приближение.

В. Анохин

76873. К теории послонного расчета в ионообменной хроматографии. Мелешко В. П., Сб. тр. Воронежск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 1, 231—237

Предлагается графич. способ построения выходных кривых ионообменного фильтрования для колонки с любым числом слоев (число слоев определяется кинетич. фактором) и при константе обмена, равной 1 (РЖХим, 1956, 548). Показано хорошее согласие с опытом для обмена $H^+ - Na^+$ и $H^+ - K^+$.

В. Анохин

76874. Об определении катионообменной емкости радионуклидным методом с помощью кальция-45. Графф-Петерсен (On cation exchange capacity determinations using the radiotracer method with calcium-45. Graff-Petersen Poul), Medd. Dansk geol. foren., 1956, 13, № 3, 153—157 (англ.).

С помощью радиоизотопа Ca^{45} , по методу Розенквиста (Rosenqvist I. Th. Cation exchange capacity of soil determined by calcium-45. Proc. of the second Radioisotope Conference, Oxford, 1954, 412—416) опре-

ионные обменные емкости ряда образцов датских глин, содержащих примеси кальцита и гипса; дополнительно измерены катионообменные емкости ряда других минералов, встречающихся в глинистых породах.

В. Анохин

76875. Органические ионообменники и разделители ионов или молекул. III. Меркуро- и свинцовофурфуролфенольные смолы. Исэцеску, Урсу (Schimbători și separatori organici de ioni sau molecule. III. Rășini mercur-furfural-fenolice și plumbfurfural-fenolice. Isăcescu Dimitrie A., Ursu Victoria), Com. Acad. RPR, 1957, 7, № 12, 1023—1024 (рум.; рез. русск., франц.)

Путем сочетания спирт. р-ров фурфуролфеноловой смолы с ацетатами Pb или Hg получены меркуро- и свинцовофурфуролфеноловые смолы, обладающие способностью связывать галогены, галогенированные органич. производные и органич. соединения с группами —SH. Часть II см. РЖХим, 1958, 53144.

Резюме авторов

76876. Влияние добавок органических растворителей на равновесие ионного обмена. I. Влияние спиртов на равновесие обмена ионов щелочных металлов на сульфосмолах. II. Влияние ацетона на равновесие ионного обмена щелочных металлов на сульфосмолах. Панченков Г. М., Горшков В. И., Кукуланова В. М., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 361—367; № 3, 616—619 (рез. англ.)

I. Для исследования формы зависимости констант обмена K катионов щел. металлов от состава смешанных р-рителей и их диэлектрич. проницаемостей D систематически изучалось влияние добавок спиртов на равновесие с Н-формами отечественных марок ионообменных смол СВС, СДВ-3 и эсатит-1. Добавка спиртов увеличивает сорбцию щел. катионов, в особенности K^+ и в наименьшей степени Li^+ . При одинаковых концентрациях этиловый спирт влияет на величину K сильнее, чем метиловый. $\lg K$ линейно зависит от $1/D$ вплоть до значений $1/D = 0,02$. Сделан вывод, что эта зависимость определяется в основном изменением силы электростатич. взаимодействия ионов, а не изменениями в степени сольватации. Различия в строении углеводородного скелета смолы влияют на абс. величину K , но не влияют на характер ее зависимости от состава р-рителя. В р-рах сульфатов значение K выше, чем в р-рах галогенидов (Cl^- , J^-), очевидно, за счет смещения равновесия при образовании малодиссоциированного аниона HSO_4^- .

II. Аналогичные закономерности найдены и при добавке ацетона к водн. р-рам. Линейная зависимость $\lg K$ от $1/D$ соблюдается только при обмене Na^+ на Li^+ ; отклонение от линейности при обмене на H^+ связано, по-видимому, с взаимодействием последнего с молекулами р-рителя.

В. Анохин

76877. Исследования в области разделения галогенидов с помощью ионитов. Кикиндай-Кассель (Contribution à l'étude de la séparation des halogénures par les échangeurs d'ions. Kikindai-Cassel Marthe), Ann. chimie, 1958, 3, № 1-2, 5—51 (франц.)

Исследовано равновесие обмена анионов ClO_3^- , BrO_3^- и JO_3^- на слабо- и сильноосновных анионитах в статич. условиях и произведен сравнительный анализ результатов на основе различных теоретич. предположений и с применением некоторых эмпирич. ур-ний. Для сильноосновных анионитов (дауэкс-2), при концентрации внешнего р-ра $< 0,1$ н., применимо ур-ние изотермы Фрейндлиха; удовлетворительные результаты дает и приложение закона действия масс (так же как и донапавского равновесия) даже без введения коэф. активности. Менее пригодна изотерма Ленгмюра. Анион ClO_3^- сорбируется относительно

прочнее, чем OH^- , а анионы BrO_3^- и JO_3^- — менее прочно. Значения констант равновесия по закону действия масс зависят от абс. значений конц-ий внешнего р-ра. На слабоосновных анионитах столь ясных закономерностей не наблюдается. Для обмена Cl^- на OH^- вычислены коэф. активности в фазе ионита на основе имеющихся данных для смешанных р-ров KCl и KOH и найдена термодинамич. константа обмена указанных анионов на дауэкс-2, равная 0,23. Полученные результаты использованы для анализа по методу «теоретич. тарелок» процесса хроматографич. разделения смеси ClO_3^- , BrO_3^- и JO_3^- . Число теоретич. тарелок зависит от кол-ва разделяемой смеси, конц-ий элюирующего р-ра и скорости элюирования.

В. Анохин

76878. Эквивалентный катионный обмен на ионитах с низкой зарядностью. Вейс (Über äquimolaren Kationenaustausch bei niedrig geladenen Ionenaustauschern. Weiss Armin), Kolloid-Z., 1958, 158, № 1, 22—28 (нем.)

В опытах с различными образцами каолинита получены колич. данные об эквивалентности обмена катионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} и $[NH_3(CH_2)_xNH_3]^+$ со значениями $x = 0-12$. Обмен одно- и двухвалентных катионов совершается в неэквивалентных кол-вах. Объяснение дается в следующих схемах: $MA^- + M^{2+} + X^- \rightleftharpoons (X-M^{2+}) + A^- + M^+$, где A^- — анион глины. В случае, когда это допускает структура молекулы и кристаллич. решетки, частично может протекать и процесс $2M^+ + A^- + M^{2+} \rightleftharpoons A^- + M^{2+} + 2M^+$. Помимо этого, в водн. р-рах возможен гидролиз $(X-M^{2+}) + A^- + H_2O \rightleftharpoons (HO-M^{2+}) + A^- + H^+ + X^-$. В случае колл. взвесей глины 2-валентные катионы могут служить связующими мостиками между отдельными частицами, способствуя флокуляции. Аналогичным образом, алкилдиаммониевые катионы, внедряясь между кристаллич. плоскостями набухающих алюмосиликатов, могут производить расклинивающее действие, но на каолините они адсорбируются только на поверхности частиц. Флокуляция под действием 2-валентных катионов, в отличие от одновалентных, необратима, и набухание ограничено.

В. Анохин

76879. Иониты. Сообщение 12. Опыты по фракционированию полисахаридов на анионитах. Штейнер, Нейком, Дейель (Versuche zur Fraktionierung von Polysacchariden an Anionenaustauschern. 12. Mitt. über Ionenaustauscher. Steiner K., Neukom H., Deuel H.), Chimia, 1958, 12, № 5, 150—151 (нем.)

Высокомолекулярные полисахариды (ПС) способны адсорбироваться только на внешней поверхности анионитов. Описана серия опытов хроматографич. адсорбции кислых ПС (пектин) на OH^- -форме тонкоизмельченных (400 меш) анионитов дауэкс I-X 10 и I-X 1 и нейтр. ПС (гликоген и др.) на боратной форме тех же анионитов; в последнем случае адсорбция обусловлена образованием боратных комплексов ПС. Элюирование производилось р-рами $NaOH$, $NaCl$ или Na_2SO_4 . Против ожидания, нейтр. ПС (пентозаны, пшеницы, растворимый крахмал, нативный декстран, гликоген и др.) заметно адсорбируются и на Cl^- -форме анионитов. На SO_4^- -форме, как и ожидалось, адсорбция нейтр. ПС очень слаба, но пектин сорбируется количественно. Очень тонко измельченная SO_4^- -форма анионитов может, таким образом, применяться для хроматографич. разделения кислых и нейтр. ПС. Сообщение 11 см. РЖХим, 1958, 49764.

В. Анохин

76880. Механизм обменных реакций между натриевой формой монтмориллонита и различными солями нормальных первичных алифатических аминов. Кауан, Уайт (The mechanism of exchange reactions occurring between sodium montmorillonite and various n-primary aliphatic amine salts. Cowan C. T.,

White D.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 5, 691—697 (англ.)

Определены в статич. условиях константы K равновесия обмена катионов Na^+ и гомологичных нормальных аминов с цепью от C_2 до C_{10} на образцах монтмориллонита (I). Небольшие изменения K наблюдаются только на начальных стадиях обмена, очевидно, за счет дополнительных сил притяжения к органической поверхности I или небольших изменений его структуры. На остальных участках зависимость $\ln \text{Na}^+ / \ln \text{RNH}_3^+$ от $\text{C}_{\text{Na}^+} / \text{C}_{\text{RNH}_3^+}$ линейная даже

без поправок на коэф. активности (N — равновесное кол-во грамм-ионов в сорбированной фазе, C — конц-ия в р-ре). Вычислены значения свободных энергий обмена ΔG , переходящие из области отрицательных величин в область положительных при длине цепи C_5 , причем зависимость ΔG от длины цепи становится линейной. Делается вывод, что на общий для всех аминов механизм обмена по схеме $\text{Na-I} + \text{RNH}_3\text{Cl} \rightleftharpoons \text{RNH}_3\text{-I} + \text{NaCl}$ у высших аминов накладывается дополнительный процесс молекулярной ассоциации: $\text{RNH}_3\text{-I} + \text{RNH}_3\text{Cl} \rightleftharpoons (\text{RNH}_3\text{-I})(\text{RNH}_3\text{Cl})$ или $(\text{RNH}_3\text{-I}) \cdot (\text{RNH}_3\text{Cl}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{RNH}_3\text{-I})(\text{RNH}_2) + \text{HCl}$. Адсорбированные амины с цепью $< \text{C}_5$ отмываются водой по схеме $\text{RNH}_3\text{-I} + \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H-I} + \text{RNH}_3^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H-I} + \text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. При большей длине цепи нерастворимость свободных аминов обуславливает их удержание на I за счет физ. адсорбции. В. Анохин

76881. Влияние комплексобразующих реагентов на порядок катионного обмена на каолините. Шафл (Effect of complexing agents on the order of cation exchange on kaolinite. Schufle Joseph A.), Soil Sci., 1957, 84, № 4, 323—328 (англ.)

В статич. условиях определялись коэф. распределения K^+ , Ca^{2+} , La^{3+} и Th^{4+} между нейтр. р-рами их нитратов и навесками каолинита, предварительно переведенного в Cs^+ -форму; Cs^+ мечен радиоизотопом Cs^{134} . Сорбируемость катионов возрастает в указанной выше последовательности от K^+ к Th^{4+} . Если в р-р ввести лимонную к-ту или анион F^- в конц-ии 0,01 н., порядок относительной сорбируемости меняется на обратный. Высказывается предположение, что в естественных условиях в почвах гумус является сильным комплексобразователем, чем и обусловлена значительная сорбция K^+ . Предлагается вводить в почву калийные удобрения в сочетании с добавками каких-либо органич. или неорганич. комплексобразователей. В. Анохин

76882. Ионообменные свойства кальций-монтмориллонита по отношению к органическим катионам. Слейбо, Купка (Organic cation exchange properties of calcium montmorillonite. Slabaugh W. H., Kupka F.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 5, 599—601 (англ.)

Определены коэф. избирательности сорбции диэтиламина, ди-*n*-бутиламина и *n*-октиламина из р-ров их перхлоратов Са-формой монтмориллонита при 25 и 45°. Вычислены энтальпии ΔH , свободные энтальпии ΔF и энтропии ΔS процессов обмена. Результаты обсуждаются в свете представлений о механизме адсорбции органич. катионов, определяемом длиной углеродной цепи и характером аминогруппы. В. Анохин

76883. Исследование природы ионообменных групп на поверхности окисленного угля. Тарковская (Дослідження природи іонообмінних груп на поверхні окисленого вугілля. Тарковська І. А.), Доповіді АН УРСР, 1958, № 3, 280—283 (укр.; рез. русск., англ.)

Методами потенциометрич. титрования и раздельного хим. определения содержания карбоксильных и фенольных групп на поверхности окисленного угля (ОУ)

путем метилирования ОУ эфирным р-ром диазометана с последующим омылением поверхностных сложноэфирных групп горячей 1М HCl определены источники обменных ионов H^+ на поверхности ОУ, получавшегося обугливанием фенолформальдегидной смолы с дальнейшим активированием при 850—1000° в атмосфере CO_2 и окислением в течение 20 час. в токе влажного воздуха при 450°. Кривая потенциометрич. титрования ОУ в общем напоминает аналогичные кривые слабокислотных катионитов, но начало ионного обмена при $\text{pH} \geq 2,1$ свидетельствует о наличии небольшой части ионов H^+ , слабо связанных с поверхностью ОУ; обменная емкость ОУ резко увеличивается с ростом pH. Полученные хим. и потенциометрич. методами данные показывают, что ОУ представляет собой слабокислотный полифункциональный катионит; в слабых р-рах источником обменных ионов H^+ являются карбоксильные группы, а в щелочной — фенольные. Предполагается, что легко отщепляемые от ОУ ионы H^+ , ответственные за катионный обмен в сильнокислой среде, не локализованы в определенных функциональных группах, а связаны с поверхностью ОУ электрохимически. З. Высоцкий

76884. Поливалентные аниониты, состоящие из поперечно-сшитых полиэтилениминовых комплексов тяжелых металлов. Оногаки, Макисима, Йонэда (Polyvalent anion-exchange resins composed of cross-linked polyethylenimine complexes of heavy metals. Nonogaki Saburo, Makishima Shoji, Yoneda Yukio), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 5, 601—603 (англ.)

Синтезированы нерастворимые в воде комплексные соединения $\text{Cu}(2+)$ и $\text{Co}(3+)$ с полиэтиленимином, поперечно сшитые дихлорэтиленом. Исследованы ионообменные свойства этих соединений и показано, что они обладают многоосновными обменными группами. Обменная емкость новых продуктов близка к емкости $\text{Co}(3+)$ -комплексов на анионитах амберлит IR-4B и XE-114. Продукт готовится путем нагревания до 100° 20%-ного водн. р-ра полиэтиленимина с дихлорэтиленом и NaOH . Полимер погружается в 2 н. HCl для образования исходной Cl^- -формы, после чего путем длительного (до 40 дней) воздействия р-ра CoCl_2 (в атмосфере O_2) образуется комплексный многовалентный анионит. В. Анохин

76885. Фракционирование ионов посредством мембран с избирательной проницаемостью. Факторы, влияющие на числа переноса ионов глицина и хлора. Ди-Бенедетто, Лайтфут (Ion fractionation by permselective membranes. Di Benedetto Anthony T., Lightfoot Edwin N.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 4, 691—696 (англ.)

В качестве первого этапа систематич. исследования процесса электролитич. препаративного извлечения и очистки аминокислот в ячейке, разделенной на ряд отсеков попеременно катионитовой и анионитовой мембранами (Мб), исследована простейшая система — смесь р-ров глицина и NaCl . Анализ опытных данных произведен на основе теории переноса смеси двух 1,1-электролитов, обладающих одним общим ионом, через ионитовую Мб. Значения чисел переноса глицина и Cl^- зависят, в первую очередь, от плотности тока, от отношения конц-ий компонентов и от подвижности ионов и, в меньшей степени, от толщины Мб и коэф. диффузии. Обсуждаются пути уточнения теории. В. Анохин

См. также: Адсорбция 76739, 76747, 76819, 77058, 77386, 77387, 79007. Поверхност. натяжение, смачивание 77894, 78138, 78972. Исслед. поверхностей 76703. Хроматография 77148, 77160, 77161, 77167, 77207, 77388;

30026Бх, 30043Бх. Ионный обмен 76598, 76928, 77168, 77169, 77172, 77173, 77936. Электрофорез 77164, 77165, 77442; 30040Бх, 30087Бх, 30096Бх. Тонкие пленки 77418

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор Н. А. Фукс

76886. Молекулярные веса по данным исследований седиментации и диффузии в трехкомпонентных системах. Болдуин (Molecular weights from studies of sedimentation and diffusion in threecomponent systems. Baldwin R. L., J. Amer. Chim. Soc., 1958, 80, № 2, 496—497 (англ.))

Выведена термодинамич. поправка к ф-ле для седиментационного коэф. ζ высокомолекулярного в-ва, седиментирующего в трехкомпонентной системе, где происходит взаимодействие диффузионных потоков (РЖХим, 1958, 39029). С учетом этой поправки мол. вес седиментирующего в-ва может быть рассчитан по ф-ле, аналогичной ф-ле Сведберга, но с добавочным множителем, учитывающим термодинамич. взаимодействие компонентов.

С. Френкель
76887. Эйрингова модель течения в применении к тиксотропному равновесию. Дальгрэн (Eyring's model of flow applied to thixotropic equilibrium. Dahlgren Sven-Eric, J. Colloid Sci., 1958, 13, № 2, 151—158 (англ.))

Тиксотропия определяется как изотермич. обратимый процесс, при котором связи (силы притяжения, действующие между атомами, молекулами или частицами) разрушаются силами сдвига и средняя продолжительность существования разрушенных связей больше, чем период между соответствующими равновесными состояниями в процессе деформации. При этом число разрушенных связей на единицу объема и их средняя продолжительность жизни зависят от величины напряжения сдвига и времени. Для изучения тиксотропии используется Эйрингова модель вязкопластичного течения, в которой единица объема потока преодолевает энергетич. барьер при движении от одного равновесного состояния к другому, а вязкость η рассматривается с точки зрения теории скорости р-ций.

У. Андрес
76888. Тиксотропные и структурно-вязкие свойства суспензий аскангеля и его однозамещенных производных. Мдивнишвили О. М., Сакартвелос ССР Мецниеребата Академическое издание, 1957, 19, № 4, 437—444 (груз.); Сообщ. АН ГрузССР, 1957, 19, № 4, 437—444 (русск.)

С помощью прибора с коаксиальными цилиндрами исследованы механич. свойства водн. суспензий (С) аскангеля, а также С Na-, Ca- и Al-бентонитов общей обменной емкостью 82,0 мг-экв/г. Определена тиксотропность 8%-ной С в зависимости от соотношения Na и Ca при отдыхе систем в течение 24 час. Максимум прочности получен при содержании Ca 20—30%. Определены зависимости сдвиговой прочности и вязкости каждой С от кон-ции твердой фазы, причем в обоих случаях кривые имели 2 почти прямолинейных участка. По мнению автора, точки перелома на кривых соответствуют предельной кон-ции, при которой имеет место непрерывное контактирование частиц в потоке предельно разрушенной системы. У. Андрес
76889. Влияние скорости деформирования на скорость тиксотропного восстановления геля нафтената алюминия и метод осциллографической записи кривых напряжения — деформация. Шалопалина Т. Г., Трапезников А. А., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 5, 994—997

Для определения влияния скорости деформации $\dot{\epsilon}$

на скорость тиксотропного восстановления дисперсных систем разработан метод осциллографич. записи $\dot{\epsilon}$ в коаксиальном пластометре, с помощью которого записывается как изменение угла закручивания внутреннего цилиндра, так и скорость вращения внешнего. Применение указанной методики к 2%-ному гелю нафтената Al в вазелиновом масле позволило установить кинетику тиксотропного упрочнения при $\dot{\epsilon}$ 1,45; 14,51 и 490 сек⁻¹.

У. Андрес
76890. Реакция между хлоридом трехвалентного железа и роданидом аммония. Гьяни, Мисра (Reaction between ferric chloride and ammonium thiocyanate. Gyani B. P., Misra R., Miss, J. Indian Chem. Soc., 1958, 35, № 1, 63—66 (англ.))

Произведено качеств. исследование свойства окрашенного продукта (I) р-ции $\text{FeCl}_3 + \text{NH}_4\text{CNS}$ методами электролиза, электрофореза и диффузии. При электролизе в U-образной трубке у катода происходит обесцвечивание, которое авторы объясняют восстановлением I. При электролизе в кислой среде после выключения тока окраска в катодной области быстро появляется вновь. Установлено, что при электрофорезе в агаровом студне подвижная граница перемещается к катоду. В кислой среде происходит размывание границы, что имеет место и при электролизе. Опыты по диффузии на хроматографич. бумаге показали, что в кислой среде происходит значительное размывание полос, а скорость диффузии значительно меньше теоретической. На основании полученных данных авторы делают заключение о положительном заряде и колл. характере I, а также о возрастании степени дисперсности I в кислой среде, приводящем к увеличению скорости диффузии. Заниженная скорость диффузии на бумаге в кислой среде, по мнению авторов объясняется тем, что присутствие к-ты создает неблагоприятные условия для диффузии заряженных частиц I.

Д. Фридрихсберг
76891. Электровязкостный эффект в золях йодида серебра. Рютгерс, Нагелс (The electroviscous effect in sols of silver iodide. Rutgers A. J., Nagels P., J. Colloid Sci., 1958, 13, № 2, 148—150 (англ.))

С целью эксперим. проверки ур-ний Смолуховского и Буса для электровязкостного эффекта измерены вязкость (η) и электрокинетич. потенциал (ζ) золя $\text{AgJ}-\text{H}^+$, содержащего 32,76 г/л AgJ в присутствии KNO_3 (0—10 ммоль/л). Измерения η производились в вискозиметре Оствальда. ζ определялся методом потенциала седиментации в центрифуге. При постановке полученных численных значений η и ζ в ур-ние Буса числовой коэф., стоящий в правой части последнего, оказывается постоянным, хотя и отличным от теоретич. значения 2,5. Авторы считают, что постоянство коэф. подтверждает справедливость теории Буса. Аналогичный коэф. в ур-нии Смолуховского не остается постоянным.

Г. Васильев
76892. Структура двойного электрического слоя на поверхности частиц золя йодида серебра. Рютгерс, Нагелс (Structure of the double layer surrounding the particles of the sol of silver iodide. Rutgers A. J., Nagels P., J. Colloid Sci., 1958, 13, № 2, 140—147 (англ.))

Для золей AgJ измерены: электрокинетич. потенциал (ζ) методом потенциала седиментации в центробежном поле, межфазный потенциал (ϵ) AgJ -электродом, pH — стеклянным электродом и суммарное содержание H^+ -ионов в золе посредством электрометрич. титрования. Золи получались прибавлением р-ра AgNO_3 к избытку KJ с последующей очисткой и содержали 200 ммоль/л AgJ . Пропусканием золя через катионит в H-форме получался исходный H-золь (с pH 3,15), из которого аналогичным путем получа-

лись К- и Ва-золи. Электронномикроскопич. снимки показали, что золи отличались значительной гомогенностью. Диаметр наименьших частиц был ~ 600 А. Измерения производились в водн. р-рах KNO_3 , HNO_3 , AgNO_3 и KJ . Вычисления ξ производились с учетом поправок Генри и Овербека. По ур-нию Гуи авторы вычисляли плотность заряда диффузного слоя, затем емкость, далее эффективную толщину слоя и обратную ей величину. Кривые зависимости неисправленной величины ξ от конц-ии показали наличие минимума, предсказанного Овербеком и наблюдавшегося авторами ранее в области $c \approx 3$ ммоль/л как для индифферентного электролита (KNO_3), так и для содержащего потенциалопределяющий ион (KJ), несмотря на то, что ϵ для KNO_3 убывает, а для KJ растет с конц-ией. Для исправленных значений ξ обнаружено уменьшение с конц-ией до почти постоянных величин; такую же зависимость показывает величина, обратная активности H^+ . Авторы объясняют минимум ξ тем, что с ростом конц-ии диффузный слой сжимается, в результате чего неактивные H^+ , находившиеся у самой поверхности, мобилизуются, переходя в слой Штерна и при дальнейшем росте конц-ии — в диффузный.

Д. Фридрихсберг

76893. Функции рассеяния одной частицы для латексных шариков в воде. Ашлн, Кобб (Single particle scattering functions for latex spheres in water. Ashley Louis E., Cobb Carolus M.), J. Opt. Soc. America, 1958, 48, № 4, 261—268 (англ.)

Рассчитано угловое распределение интенсивности света, рассеянного сферич. частицами с относительным показателем преломления 1,20 для значений α (обозначение имеет обычный смысл) 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 8,0; 10; 15; 20; 30 и 35. Результаты представлены в виде таблиц и дают: 1) интенсивности двух некогерентных плоскополяризованных компонент рассеянного света, 2) полусумму этих компонент и 3) вещественную и мнимую части комплексной функции, из которой рассчитываются интенсивности. Приводятся значения для углов наблюдения от 0° до 180° и полярные диаграммы полусумм двух некогерентных плоскополяризованных компонент в функции от угла.

Из резюме автора

76894. О связи между вязкостью и критической концентрацией мицеллообразования растворов моющих средств. III. Зависимости между мицеллярно-молекулярным весом, вязкостью и критической концентрацией мицеллообразования растворов поверхностно-активных веществ. Тюдзэ (On the relation between viscosity and critical micelle concentration of detergent solutions. III. Relations between micellar molecular weight, viscosity and critical micelle concentration of detergent solutions. Tyuzyo Kiyoshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1958, 31, № 1, 117—122 (англ.)

Для большого числа поверхностноактивных в-в различных гомологич. рядов — алкилсульфонатов, алкилсульфатов, алкиламинов и катионоактивных мыл на основании ранее проведенных определений $C(\text{кр.})$ (сообщение II РЖХим, 1955, 18475) и фактора ассоциации (n — число молекул в мицелле) установлена линейная зависимость между $\lg n$ и $\lg(1/C(\text{кр.}))$, если $C(\text{кр.})$ выражена в моль/л. При этом для гомологов действительно ур-ние $n = 17,0 \cdot (1/C(\text{кр.}))^{0,29}$. Зависимость между n и числом атомов углерода в цепи (N) выражается ур-нием $\lg n = -0,29\alpha N + 17,0 - 0,29\beta$, где α и β — константы, характерные для каждого гомологич. ряда. Аналогичное выражение получено для зависимости между мицеллярным весом разных гомологов и вязкостью р-ров.

А. Таубман

76895. Характеристика растворов полиэлектролитов. II. Разделение сильных и слабых кислот способом

исключения ионов. Хартлер (Characterization of polyelectrolyte solutions. II. Separation of strong and weak acids by means of ion exclusion. Hartler Nils), Acta chem. scand., 1957, 11, № 7, 1169—1172 (англ.)

Различие в распределении сильных и слабых к-т между водн. фазой и катионитом в H^+ -форме (метод исключения ионов) с успехом использовано для разделения смесей HCl и CH_3COOH на колонке из дауэкс-50 с 4% поперечной шпистости и для анализа состава полиэлектролитов в сульфитном щелоке бумажного произ-ва. Щелок предварительно пропускается через колонку с H^+ -формой катионита для замещения всех его катионов на H^+ , после чего фильтруется через колонку со слабокислотным анионитом амберлит IR-4B; фракция высокомолекулярных к-т проходит без задержки, а низкомолекулярные фракции сорбируются. Методом исключения ионов высокомолекулярная фракция разделяется далее на сильно- и слабокислотные фракции, которые затем анализируются методом потенциометрич. титрования и спектрофотометрически. Найдено, что только $\sim 50\%$ сильных к-т щелока относятся к числу высокополимерных и что фракции, содержащие сильнокислые группы, содержат также до 15% слабокислых групп. Часть I см. РЖХим, 1958, 46175.

В Анохина

76896. Молекулярные размеры и взаимодействие длинноцепочечных полифосфатов в растворах бромида натрия. Штраусс, Уайнман (Molecular dimensions and interactions of long-chain polyphosphates in sodium bromide solutions. Strauss Ulrich P., Wineman Philip L.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 10, 2366—2371 (англ.)

Исследовано рассеяние света и характеристик. вязкость р-ров различных образцов полифосфата Na (I) с мол. весами M 11 000—1 250 000. Измерения производились при 25° в водн. р-ре NaBr . Большинство образцов I было получено ионным обменом из К-солей Курола; сравнительно низкомолекулярные I представляли собой соль Грэма. При $M > 7 \cdot 10^4$ обычный закон $[\eta] = KMa$ удовлетворяется с $K = 0,65 \cdot 10^{-4}$ и $a = 0,69$ в 0,35 н. NaBr и $K = 4,94 \cdot 10^{-4}$ и $a = 0,50$ в 0,415 н. NaBr . При меньших M в обоих р-рителях $a < 0,50$. Подробное исследование одного из образцов I при разных конц-иях NaBr показало, что 0,45 н. р-р NaBr является Θ -растворителем для I. Пропорциональность $[\eta]$ и V/M в таком р-рителе получена для полиэлектролита впервые. Отношение мол. размеров I в Θ -растворителе к тем, которые имели бы место при полной свободе вращения вокруг Р—О-связей, равно 1,68, что близко к аналогичному значению для полидиметилсилоксана (1,60), но заметно меньше этого отношения для полимеров с углеродной цепью ($\geq 2,00$). Корреляция значений $[\eta]$ и 2-го вириального коэф. согласуется с предсказаниями теории в той же мере, что и обычных незаряженных полимеров. Однако зависимость мол. размеров от ионной силы не согласуется с существующими теориями. Это обстоятельство является предметом спец. обсуждения.

С. Френкель

76897. Ассоциация фторкарбоновых кислот. Спектральные характеристики их растворов, содержащих краситель. Клевене (Association in fluoroacids. Spectral characteristics of added dyes. Kleven H. B.), Kolloid-Z., 1958, 158, № 1, 53—58 (англ.; рез. нем.)

Исследование спектров поглощения в водн. р-рах фторкарбоновых к-т (ФК), содержащих краситель пинацианолхлорид, показывает, что в отличие от обычных карбоновых к-т ФК ассоциируют в р-рах, причем мицеллообразование обнаруживается даже у низших членов гомологич. рядов и при конц-иях на ~ 2 порядка более низких. С удлинением цепей ана-

terization of
strong and
Hartler
1169—1172

слабых к-т
рме (метод
но для раз-
колонке на
для анализа
щелоче бу-
пропускает-
для заме-
фильтрует
анионитом
х к-т про-
е фракции
сокомоле-
сильно- и
анализа
и спелт-
50% силь-
олимерных
рупп, со-
дасть I см.
В Алюки
действие
орах бро-
molecular di-
phosphor-
Ulrich
hem. Soc.,

стич. вяз-
та Na (I)
произво-
тво обра-
лей Кур-
представ-
закон
а = 0,69
0,415 п.
а < 0,50.
при раз-
р NaBr
альность
электро-
р- раство-
и полной
1,68, что
метилс-
ношения
Корре-
ф. согла-
е, что и
зависи-
сует с
являет-
ренкель
Спект-
ражащих
oacids.
even
рез. нем.)
и. р-рах
сильно
чие от
р-рах,
даже у
на
ей зна-

точные крит. конц-ии мицеллообразования $C(\text{кр.})$ па-
дает в $\sim 3,2$ раза на каждую CF_2 -группу, удовлетво-
ряя, напр., для ряда $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COOH}$ ур-нию $\lg C(\text{кр.}) =$
 $= 1,92 - 0,515 N$, где N — число атомов углерода в це-
пи. Рассчитана свободная энергия процесса образова-
ния мицелл и показано, что она составляет
 ~ 1300 кал/моль для CF_2 -групп. Эта величина сопостав-
лена с соответствующими данными для CH_2 -групп
углеводородных цепей при мицеллообразовании в
р-рах карбоновых к-т.

А. Таубман

76898. Вискозиметрическое исследование взаимодей-
ствия поливинилпиридина с серебром. Басу, Под-
дер (Viscometric investigation of polyvinyl pyridine
silver interaction. Basu Sadhan, Podder Sunil
Kumar, Makromolekul. Chem., 1958, 25, № 3, 210—
216 (англ.; рез. нем.)

Исследована зависимость приведенной вязкости η -
спирт. р-ров поли-2-винилпиридина (I), обработанного
 AgNO_3 , от конц-ии I. С. Измерения производились на
вискозиметре Оствальда при 35° при различных
конц-иях AgNO_3 . В то время как для необработанного
 AgNO_3 I зависимость (η , C) имеет обычный для
нейтр. полимеров характер, для обработанного I зави-
симость типична для полиэлектролитов. Это, по мне-
нию авторов, объясняется тем, что структурная еди-
ница цепи I, обработанного AgNO_3 , имеет вид
 $-\text{CH}(\text{PyAg})+(\text{NO}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{PyAg})+(\text{NO}_3)-$ проис-
ходит образование комплекса $(\text{PyAg})^+$ за счет до-
норно-акцепторного взаимодействия между двумя не-
спаренными электронами азота и иона Ag.

Л. Пырклов

76899. Потенциометрическое титрование полиэлек-
тролита. Сакурада, Хосона, Иноэ (Potentiometric
titrations of a polyelectrolyte. Sakurada
Ichiro, Hosono Masao, Ise Norio, Mem. Fac.
Engng Kyoto Univ., 1957, 19, № 4, 402—407 (англ.)

Производилось потенциометрич. титрование поливи-
нилового спирта, частично и в разной степени ацета-
лизированного гликоксильной к-той. Форма кривых
титрования удовлетворяет соотношению Палса и Гер-
манкса (Pals D., Hermans J., Recueil trav. chim., 1952,
71, 513), что облегчает расчет рК. Размеры молекул,
рассчитанные по изменениям электростатич. свобод-
ной энергии, убывают с ростом конц-ии, в согласии с
известными данными для приведенной вязкости. По-
тенциометрически определенные потенциалы макро-
молекул V_p значительно превосходят электрофорети-
чески определенные, V_e . Это расхождение может быть
понято в предположении, что V_p соответствует сред-
нему потенциалу внутреннего поля сферич. макро-
иона, тогда как V_e является поверхностным потенциа-
лом.

С. Френкель

76900. Получение суспензий с частицами шаровой
формы. Жданов А. П., Кузьмин В. Н., Ж. техн.
физ., 1958, 28, № 5, 1118—1120

Для наблюдения элементарных актов ядерного рас-
щепления методом толстослойных фотопластинок мел-
кие частицы определенного элемента вводятся в жид-
кую эмульсию, пластинки покрываются ею, обрабаты-
ваются и просматриваются под микроскопом. Для
уменьшения «зон неразличимости» (оптич. тени под
частицами) авторы предлагают применение частиц
сферич. формы. Для получения таких частиц исполь-
зован искровой разряд между двумя электродами из
чистого Be в 96%-ном этиловом спирте. При единич-
ном разряде получалось много частиц, в основном
сферич. формы (80%). За несколько часов работы по-
лучить 10 мг суспензии (на 1 фотопластинку расхо-
дится ~ 2 мг). В более вязкой среде (вазелиновое или
трансформаторное масло) доля частиц сферич. формы
увеличивается. Распределение частиц по размерам,
по-видимому, не зависит от микроструктуры поверх-

ности электродов (по мере съема металла она изме-
няется), а определяется электр. параметрами.

В. Дунский

76901. Скорость оседания твердых частиц в грубых
суспензиях. Тарьян (Settling velocity of solid
grains in coarser dispersions. Tarján G.), Acta techn.
Acad. scient. hung., 1958, 20, № 1-2, 197—207 (англ.;
рез. нем., франц., русск.)

Показано, что скорость оседания дисперсной фазы
в грубых суспензиях равна скорости оседания отдель-
ных частиц $v_0 = C V d (\sigma - \gamma) / \gamma$ (ф-ла Ньютона), умно-
женной на коэф. $f = k (1 - \sigma^{\gamma/\delta}) V (\delta - \gamma') \gamma / (\delta - \gamma) \gamma'$,
где d — размер частиц, γ, γ', δ — соответственно уд. вес
жидкости, суспензии и частиц, σ — объемная конц-ия
дисперсной фазы, k — коэф., равный ~ 1 при числе
 $\text{Re} > 800$.

В. Дунский

76902. Вязкость суспензий, образованных шариками
одинаковых размеров. Хэппел (Viscosity of sus-
pensions of uniform spheres. Happel John),
J. Appl. Phys., 1957, 28, № 11, 1288—1292 (англ.)

Для нахождения зависимости относительной вязко-
сти η/η_0 моносферической суспензии из твердых сфе-
рич. частиц от объемной доли твердой фазы ϕ ур-ние
Навье — Стокса интегрируется с отбрасыванием инер-
ционных членов. Принимается, что суспензия состоит
из одинаковых сферич. ячеек, в центре которых на-
ходятся частицы, и что трение между ячейками отсут-
ствует. Получена ф-ла $\eta/\eta_0 = 1,0 + 5,5 \phi$ (1), где
 ϕ — функция отношения радиусов частицы и ячейки,
изменяющаяся от 1 (при $\phi = 0$) до 4,071 (при $\phi = 0,5$).
Ф-ла (1) удовлетворительно согласуется с эксперим.
данными при $\phi \leq 0,4$.

У. Андрос

76903. Определение размера частиц в моносфере-
ных суспензиях латекса методом светорассеяния.
Керкер (Particle size in monodisperse latex suspen-
sions by light scattering. Kerker Milton), J. Poly-
mer Sci., 1958, 28, № 117, 429—432 (англ.)

Предложен прямой метод оценки размера частиц в
различных латексах на основе данных по светорассея-
нию суспензий. Приведена таблица для расчета диа-
граммы углового распределения в случае сферич. час-
тиц по данным интенсивности светорассеяния и пока-
зано, что этот метод по точности определения не усту-
пает методу Ламера и Плеанера (РЖХим, 1957, 74126),
использовавшим метод светорассеяния совместно с
электронной микроскопией.

Н. Платэ

76904. О влиянии температуры раствора собирателя
на скорость флотации флюорита. Добнаш (Vliv
teploty roztoku sběrače na rychlost flotace fluoritu.
Dobáš Bohuslav), Chem. listy, 1958, 52, № 1,
1—6 (чешск.)

76905. Устойчивость пен. Часть II. Диффузия газа
в пенах. Часть III. Самопроизвольное уменьшение
устойчивости пены в результате диффузии газа.
Врис (Foam stability. Part II. Gas diffusion in
foams. Part III. Spontaneous foam destabilization
resulting from gas diffusion. Vries A. J. de), Recueil
trav. chim., 1958, 77, № 3, 209—223; № 4, 283—296
(англ.)

II. Выведено ур-ние для расчета распределения по
размерам $F(r)$ пузырьков в массе пены по измерен-
ному микрофотографич. методом распределению $f(r)$
для пузырьков, прилегающих к прозрачной стенке
куветы: $f(r) = r(1/r_j)F(r)$ (1), где $1/r_j$ — средняя
величина обратного радиуса частиц в прилегающем
к стенке слое пены. Рассмотрен процесс диффузии
газа из маленького пузырька в большой через разде-
ляющую их пленку, вызываемый разностью капил-
лярных давлений. Если отношение размеров пузыр-
ков достаточно велико и процессы растворения газа
в пленке и испарения его из пленки идут значительно

быстрее, чем процесс диффузии, изменение радиуса r пузырька со временем t описывается ур-нием $r_0^2 - r^2 = (4RT/p_0)(DS\gamma/\theta)t$ (2), где r_0 — радиус в момент $t = 0$, p_0 — атмосферное давление, θ — толщина пленки, D — коэф. диффузии, S — растворимость газа в жидкости, γ — поверхностное натяжение. Опыт подтверждает линейную зависимость r^2 от t для пен, образованных эмульсиями масла и латексами; расчет по ур-нию (2) дает правильный порядок величины. С помощью ур-ния (2) по известному распределению $F(r)$ для $t = 0$ можно рассчитать число пузырьков в единице объема пены N_t в момент t .

III. Экспериментально установлено, что $F(r) = 6ar/(1 + ar^2)^4$ (3) с одним параметром a ; $f(r) = 32a^{3/2}/\pi(1 + ar^2)^4$ (4). Ур-ния (3) и (4) подтверждаются микрофотографич. измерениями для ряда пен, полученных из латекса, масляных эмульсий и р-ров детергентов. Выведено ур-ние для N_t для случая, когда дестабилизация пены связана только с диффузией газа из маленьких пузырьков в большие: $N_t = N_0/(1 + kt)^3$ (5); для числа пузырьков, прилегающих к единице площади стенки, соответственно $n_t = n_0/(1 + kt)^2$ (6). Константа k , являющаяся мерой устойчивости пены к разрушению вследствие диффузии газа, определяется свойствами компонентов и степенью дисперсности системы: $k = 4RTDS\gamma/p_0\theta$ (7). Опыт подтверждает предсказываемую ур-нием (6) линейную зависимость $n_t^{-1/2}$ от t ; найденным значениям k соответствуют t порядка 1–10 м, близкие к рассчитанным другими методами. Замена воздуха в пене на азот или кислород меняет величину k в согласии с ур-нием (7). Автор считает, что для пен, образованных вязкими жидкостями, дестабилизация связана в основном с диффузией газа, а дренаж жидкости из пленок не играет существенной роли. В этих случаях соблюдаются ур-ния (3) — (7) и при прочих равных условиях, устойчивость пены с мелкими пузырьками меньше, чем крупночешуйстой. Часть I см. РЖХим, 1958, 56963. И. Слоним

76906. Кинетика старения полидисперсных аэрозолей NaCl и TiO₂ субмикронного размера. Яфффе, Кейдл (The kinetic behavior of submicron size, polydispersed sodium chloride and titanium dioxide aerosols. Yaffe I. S., Cadle R. D.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 4, 510–511 (англ.)

С помощью фотоэлектрич. счетчика ядер конденсации (РЖХим, 1956, 58585) изучено старение аэрозолей

NaCl и TiO₂ в сосудах емк. 5 л путем отбора проб в счетчик через определенные промежутки времени. Аэрозоли получались возгонкой. Результаты представлены в виде кривых изменения во времени счетной конц-ии частиц, лежащих в определенном интервале эквивалентных радиусов: 8–12; 12–60; 60–200; 200–1000 и > 1000 Å.

76907. Опытное изучение соударения в слиянии заряженных капель. Тверская Н. П., Тр. Гл. геофиз. обсерв., 1958, вып. 73, 123–131

При помощи установки, состоящей из верхнего и нижнего капелек, к которым подводилось напряжение, и из приборов для измерения зарядов капель (К), исследована возможность обмена зарядами между падающими водяными К с радиусом ~ 1 мм при их соударении. Величины зарядов К варьировались от $1.4 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ CGS. Соударение К, происходящее без их слияния, сопровождается достаточно полным обменом зарядами; верхняя (падающая) К после соударения приобретает заряд, соответствующий потенциалу нижней К, соединенной с источником напряжения. На той же (несколько видоизмененной) установке исследовано влияние зарядов падающих водяных К на эффективность соударений. Определялись крит. значения заряда верхней К q_K , при которых осуществлялся переход от неэффективных соударений к слиянию. Измерения производились при скоростях падения, соответствующих значениям Re от 30 до 400, при относительной влажности воздуха 30–100% и t от 18–20°. Заряды К способствуют их слиянию; соударение одноименно заряженных К с $q > q_K$ эффективнее, чем незаряженных. Для осуществления слияния одноименно заряженных К различие в величинах их зарядов должно быть больше, чем в случаях разноименно заряженных К. Слиянию заряженных К способствуют большая относительная влажность воздуха и малые относительные скорости падения, обеспечивающие более длительный контакт К. Влияние зарядов на эффективность соударений объяснено вызываемым зарядами изменением поверхностного натяжения, а также электростатич. взаимодействием заряженных К и изменением формы их поверхности под действием возникающего между ними электрич. поля. В. Дунский

См. также раздел Химия высокомолекулярных веществ и рефераты: эмульсии 76774, 78948, 78950, 79097. Пены 77957. Вязкость 78410, 78411, 78723. Поверхностно-активные в-ва 78935, 79195, 79223. Коллоиды 78956

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор А. Б. Нейдинг

76908. Основные проблемы научного исследования в области неорганической химии. Зикмунд (Základné problémy vedeckého výskumu v oblasti anorganické chémie. Zikmund Miroslav), Naša veda, 1958, 5, № 4, 152–155 (словацк.)

76909. О принципах построения украинской номенклатуры неорганических соединений. Астахов А. И., Финалков Я. А., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 3, 413–418

76910. Роль некоторых комплексообразующих агентов при разделении редкоземельных элементов методом двойных сульфатов. Кожемяко Г. П., Котляров Р. В., Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1957, вып. 29, 392–397

Применение полной нормы комплексообразующего агента улучшает отделение микрокомпонента, образующего более растворимые двойные сульфаты, и не

улучшает, а иногда ухудшает отделение микрокомпонента, образующего менее растворимые двойные сульфаты. Подразделение редкоземельных элементов на группы и концентраты с помощью двойных сульфатов целесообразнее проводить в одном реакторе, применяя «голодную» норму комплексообразующего агента. Трилон «Б» для этой цели более эффективен, чем ацетат аммония. Резюме авторов

76911. Получение чистого германия физическими методами. Рабе (Physikalische Reindarstellung von Germanium. Raabe Gerhard), Chem. Techn., 1958, 10, № 4, 203–207 (нем.)

Рассматривается вопрос о поведении примесей при получении чистого Ge физ. методами: зонной плавкой, зонной ликвиацией, методом Бриджмена и методом Чохральского. Выводятся ур-ния, связывающие начальную конц-ию примесей в слитке, коэф. распреде-

бора проб
и времени
представ
счетной
интервале
60—200;
Янковский
в сливни
Тр. Гл. гео-

верхнего и
осл. напря
дов кашель
ами между
ми при их
овались от
исходящее
но полным
после сод
дий потен
ом напря
ной) уста
щих водн
ределялся
и которых

оударений
скоростях
30 до 100,
00% и т-ре
; соударе
эффектив
и сливни
чинах их
ых разн
х К споль
е воздуха
обеспечи
ние заря
вызывает
тяжения,
оажения
действием
Дунский

рыжее
50, 79097,
верхност
ды 78956

рокомпо
ые суль
нтов на
льфатов
рмения
агента,
чем аце
авторов
ческими
ung von
Techn.,

сей при
главкой,
методом
ие на
аспреде-

линия примесей между твердой и жидкой фазами, ширину расплавленной зоны и длину слитка (или монокристалла) и являющиеся обобщением ур-ний Пфанна (Pfann W. G., J. Metals, 1952, 3, 747). Кратко обсуждены возможности различных методов и приведены некоторые практич. рекомендации. Д. Топтыгин 76912. Об образовании смешанных молекул сера — селен. Лапина Л. М., Илларионов В. В., Ж. неорг. химии, 1958, 3, № 5, 1210—1213

Статическим методом исследовано поведение смеси паров серы и селена при 550—900°. Показано, что давление паров меньше аддитивного давления обоих компонентов. Это однозначно указывает на образование смешанных молекул сера — селен. С ростом т-ры разность между эксперим. величиной и рассчитанной аддитивной уменьшается, что вызывается диссоциационными процессами распада смешанных молекул и смещением равновесия в сторону чистых компонентов, доля которых с повышением т-ры возрастает.

Из резюме авторов 76913. Экстракция урана и плутония фосфорорганическими соединениями. Бергер (Uranium and plutonium extraction by organophosphorus compounds. Burger L. L., J. Phys. Chem., 1958, 62, № 5, 590—593 (англ.))

Определены величины коэф. распределения K для $U(6+)$ между водн. 0,05—0,2 M р-рами уранилнитрата и 0,5 M р-рами фосфорорганич. соединений (ФС) $(RO)_2P(O)$, $(RO)_2R(O)$, $RO_2P(O)$ и R_3PO в CCl_4 . Показано, что экстракция $U(6+)$ улучшается при увеличении числа связей $P—O$ в соединении. Аналогичные результаты получены и для экстракции плутония; $Pu(4+)$ экстрагируется несколько лучше, чем $Pu(6+)$. Изменение величины алкильных групп мало влияет на K , но при введении электроотрицательных групп, напр. Cl , K уменьшается. Автор считает, что экстрагирующая способность ФС зависит от степени электроотрицательности атома O в фосфорильной группе. Обнаружена корреляция между величиной K и частотой полосы поглощения в ИК-спектре, соответствующей связи $P—O$. Взаимодействием спирт. р-ров гексакридата уранилнитрата и ФС в твердом виде получены комплексы: $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2(C_4H_9O)_2P(O)(C_4H_9)_2$, т. пл. 56—57°; $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2(C_4H_9O)_2P(O)C_6H_5$, т. пл. 42—43°; $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2(C_4H_9)_3PO$, т. пл. 51—53°; $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2(C_4H_9)_3PO$, т. пл. 289—293°. Первые 3 соединения растворимы в органич. р-рителях и нерастворимы в воде. Комплекс трифенилфосфина весьма прочен, слегка растворяется лишь в горячем спирте и обладает сильной флуоресценцией. И. Слоним

76914. Названия элементов с атомными числами 99, 100, 101 и 102. Зикмунд (Názvy prvků s atomovými čísly 99, 100, 101, 102. Zikmund Miroslav), Chem. zvesti, 1958, 12, № 3, 194 (словацк.)

76915. Об оксиацетате бериллия. Сообщение 3. О взаимодействии оксиацетата бериллия с аммиаком. Максимов В. Н., Новоселова А. В., Семенов К. Н., Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1956, № 2, 201—204

Исследовано взаимодействие сухого NH_3 с $Be_4O(C_2H_3COO)_6$ (I) в $CHCl_3$. Сначала идет присоединение NH_3 к I, а после присоединения NH_3 в кол-ве, превышающем три молекулы NH_3 на молекулу I, происходит распад последней с образованием молекул иного состава. Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 7797.

Резюме авторов 76916. Влияние условий получения на форму окиси алюминия. I. Осаждение и последующее прокаливание продуктов в системе сульфат алюминия — алюминат натрия — вода. Льюис, Тейлор (The effect of conditions of preparation on the form of alumina. I. Precipitation and subsequent calcination of products

in the system aluminium sulphate — sodium aluminate — water. Lewis J. A., Taylor C. A.), J. Appl. Chem., 1958, 8, № 4, 223—228 (англ.)

Изучалось влияние т-ры, конц-ии р-ров, порядка приливания и избытка реагентов на характер осаждающегося Al_2O_3 при р-ции р-ров $Al_2(SO_4)_3$ (I) и $NaAlO_2$ (II). Приливание I к II дает в осадке Al_2O_3 в виде гиббсита при т-ре кипения р-ров и байерита при более низких т-рах. Разбавление исходных р-ров ведет к образованию бемита, а при избытке I — аморфной фазы. Приливание II к I дает главным образом бемит с примесью аморфной фазы. При одновременном сливании более конц. I и II образуется байерит при низкой т-ре и бемит при т-ре кипения. Сливание более разб. р-ров дает бемит или бемит с примесью аморфной фазы. В результате прокаливания полученных продуктов при 300° гиббсит переходит в бемит + аморфный $\gamma-Al_2O_3$, байерит — в бемит + $\eta-Al_2O_3$, бемит не изменяется. Прокаливание при 500° ведет к превращению аморфного $\gamma-Al_2O_3$ в $\chi-Al_2O_3$ и бемита (медленно) в $\gamma-Al_2O_3$. В. Росоловский

76917. Электропроводность расплавленных дихлорида и дибромидов галлия. Гринвуд, Уорралл (Electrical conduction in fused gallium dichloride and gallium dibromide. Greenwood N. N., Worrall I. J.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1680—1686 (англ.)

Исследование свойств расплавленных дихлорида и дибромидов Ga подтвердило, что они имеют строение $Ga^+[GaX_4]^-$, где $X = Cl$ (I) или Br (II). Между 167,4 и 185,7° уд. электропроводность (κ в $ом^{-1} см^{-1}$) описывается ур-нием $lg \kappa = 1180 - 784/T$, мол. электропроводность μ растет от 29,13 до 34,74 $см^2 ом^{-1} моль^{-1}$, а приведенная электропроводность $\mu\eta$ изменяется от 103,9 до 100,1 $см^2 спуз ом^{-1} моль^{-1}$. Энергии активации E_κ и E_μ равны 3,59 и 3,81 $ккал моль^{-1}$. При т-ре плавления, равной 172,4°, κ 0,2642, μ 30,76 и $\mu\eta$ 103,3. Вязкость η падает между 171 и 188,8° от 3,416 до 2,788 $спуз$, $lg \eta = -1,768 + 1022/T$, E_η 4,68. Между 166,7 и 177° плотность $d_4^t = 2,4206 - 1,36 \cdot 10^{-3} (t - 170^\circ)$, поверхностное натяжение $\gamma = 56,6 - 0,18 (t - 170^\circ)$ $дин см^{-1}$, мол. поверхностная энергия $\omega = 1350 - 3,9 (t - 170^\circ)$, паравор равен $318,5 \pm 0,5$. При насыщении I галлием т-ра плавления падает до 169°, $lg \kappa = 1,235 - 815/T$, E_κ 3,73. Для II между 166,7 и 189°, $lg \kappa = 1,142 - 865/T$, E_κ 3,96, E_μ 4,16; при т. пл. (166,7°) κ 0,1492, μ 19,73 $μη$ 136,3, η 6,918; между 165,9 и 180,9° $lg \eta = -1,793 + 1158/T$, E_η 5,30; между 160,5 и 189,6° $d_4^t = 3,4565 - 1,69 \cdot 10^{-3} (t - 170^\circ)$. Величина отношения E_η/E_μ , равная 1,23 для I и 1,27 для II, указывает, что электропроводность в основном связана с движением иона Ga^+ ; снижение κ при растворении Ga в I вызвано частичным восстановлением $GaCl_4^-$ до Ga^+ и Cl^- ; движение Cl^- ограничивает движение Ga^+ и увеличивает E_η ; помимо того, играет роль частичное разрушение почти неподвижного остова из ионов $GaCl_4^-$. В отличие от I и II комплексы $POCl_3^+GaCl_4^-$, $[Pu_2GaX_2]^+[GaX_4]^-$ и $[(Pip)_2GaX_2]^+[GaX_4]^-$, где Pu — пиридин, а Pip — пиперидин, не полностью диссоциированы на ионы в расплаве. И. Рысс

76918. Боротартраты калия-кадмия. Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф., Зильбер М. Л., LatvPSR Zinātnu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1958, № 4, 123—128

Синтезированы $K_2O \cdot CdO \cdot B_2O_3 \cdot 2C_4H_4O_6 \cdot 5H_2O$; $K_2O \cdot 2CdO \cdot B_2O_3 \cdot 2C_4H_4O_6 \cdot 6H_2O$; $2K_2O \cdot CdO \cdot B_2O_3 \cdot 2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ и определены растворимость в воде, уд. вес и ход изотермич. обезвоживания. Резюме авторов

76919. Аналоги соединений аммония в V, VI и VII группах периодической системы. Хил (Analogues of the ammonium compounds in periodic groups five, six, and seven. Neal H. G.), J. Chem. Educ., 1958, 35, № 4, 192—197 (англ.)

Обзор. Библ. 42 назв.

А. Н.

76920. О гидразинизодисульфате, гидразинтри- и гидразинтетрасульфатах. Мейвсен, Тиссер (Über Hydrazin-iso-disulfonate, Hydrazintri- und -tetrasulfonat. Meuwesen Alwin, Tischer Hermann), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 294, № 5-6, 282—293 (нем.)

Улучшена методика получения $\text{NH}_2\text{NHSO}_3\text{H}$ (выход ~85%) и получены с хорошим выходом устойчивые соли типа $(\text{NH}_2\text{NHSO}_3)_2\text{M}$, где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$. Все соли, за исключением Pb -соли, получены прямым обменом в водн. р-рах $(\text{NH}_2\text{NHSO}_3)_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с эквимоллярными кол-вами соответствующих сульфатов; Pb -соль получена растворением PbO в $\text{NH}_2\text{NHSO}_3\text{H}$. Из водн. р-ров Pb -соль кристаллизуется без H_2O , Mg -соль — в виде гексагидрата, соли остальных металлов — в виде тетрагидратов. Гидразинизодисульфат $\text{NH}_2\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ (I) получен с ~50%-ным выходом взаимодействием р-ра $\text{NH}(\text{SO}_3\text{K})_2$ в водн. KOH и водн. р-ра $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ сначала при 0°, затем (2—3 дня) при комнатной т-ре. I при взаимодействии с $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водн. р-ре дает плохо растворимый в воде $\text{NH}_2\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который в водно-аммиачном р-ре $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ образует $\text{NH}_2\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$, могущий быть полученным также при р-ции I с NH_4 -солями. $\text{NH}_2\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ при нагревании до плавления переходит при 150°, с частичным разложением, в симметричный дисульфат, выделенный в виде K-соли. $\text{NH}_2\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образует с Na_2SO_4 в щел. р-рах $\text{NH}_2\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_2$, который получается также при р-ции I с Na-солями. При кислотном гидролизе все изосульфаты количественно образуют соли N_2H_5^+ . Растворимые в воде изомерные дисульфаты различаются по отношению к $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$: симметричные гидразиндисульфаты (ГИД) дают неустойчивые желтые осадки, несимметричные ГИД — бесцветные кристаллы $[\text{NH}_2\text{N}(\text{SO}_3\text{M})\text{SO}_3]_2\text{Hg}_2$. Несимметричные ГИД не восстанавливают $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ даже при нагревании, симметричные уже на холоду выделяют Ag . Р-цией $\text{NH}_2\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ с SO_3Py (Py — пирдин) получены гидразинтрисульфат $\text{KO}_3\text{SNHN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ (II) (выход 25%) и с незначительным выходом гидразинтетрасульфат $(\text{KO}_3\text{S})_2\text{NN}(\text{SO}_3\text{K})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III). Бесцветные кристаллы I $\cdot \text{H}_2\text{O}$ плохо растворимы в холодной воде. II при р-ции с солями NH_4 дает $\text{NH}_4\text{O}_3\text{SNHN}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ — бесцветные, хорошо растворимые в H_2O кристаллы, плавящиеся с разложением при ~200°, дающие с SO_3Py моногидрат тетрасульфата с 1%-ным выходом. Трисульфаты легко гидролизуются уже в нейтр. водн. р-ре, не восстанавливают $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ и медленно реагируют с р-ром I_2 и аммиачным р-ром MnO_4^- . С лучшим выходом (10%) III получен при окислении $\text{PyNO}_3\text{SNHNHSO}_3\text{HPy}$ р-ром NaOCl . Бесцветные кристаллы III плохо растворимы в холодной воде. Обменными р-циями тетрасульфатов получены $(\text{NH}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{NN}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (бесцветные, хорошо растворимые в H_2O кристаллы), $(\text{NaO}_3\text{S})_2\text{NN}(\text{SO}_3\text{Na})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (кристаллы, плохо растворимые в холодной воде) и $\text{Ba}(\text{O}_3\text{S})_2\text{NN}(\text{SO}_3)_2\text{Ba} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (бесцветные кристаллы, плохо растворимые в горячей воде). Тетрасульфаты не обеспечивают р-ров I_2 и аммиачных р-ров MnO_4^- и не восстанавливают $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Ю. Харитонов

76921. О кислотах серы. VI. Реакции хлорсульфоновой кислоты с сероводородами. Шмидт, Тальский (Reaktion von Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoffen. Über Säuren des Schwefels. VI.

Schmidt Max. Talsky G.), Angew. Chem., 1958, 70, № 10, 312—313 (нем.)

H_2S (I) и HSO_3Cl (II) реагируют в эфирном р-ре при -78° по ур-ниям: $\text{I} + \text{II} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (III) + HCl и $\text{III} + \text{II} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ (IV) + HCl . Обратимые р-ции $\text{III} \rightleftharpoons \text{I} + \text{SO}_3$ и $\text{SO}_3 + \text{III} \rightleftharpoons \text{IV}$ начинаются при т-ре около -30°; протекание их справа налево имеет место при высокой конц-ии реагентов и т-рах от -40 до 0°. Избыток I вызывает тиолиз IV по ур-нию $\text{I} + \text{IV} \rightleftharpoons 2\text{III}$. Выше 0° протекает необратимая р-ция $\text{III} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{S}$. В полярных р-рителях или в присутствии малых кол-в H_2O не происходит образования IV. При -78°, при действии на II большого избытка жидкого I в отсутствие р-рителя, образуется чистая III, не содержащая примеси IV. Аналогично I реагирует с II полисероводороды, образующие моно- и дисульфоновые к-ты, а также меркаптаны и тиофенолы, образующие тиоэфиры. II является хлорангидридом как H_2SO_4 , так и III. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 35657.

И. Рымс

76922. Систематика структур двойных фторидов и оксидов. Хонпе (Zur Struktursystematik ternärer Fluoride und Oxyde. Hoppe Rudolf), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 294, № 3-4, 135—145 (нем.)

Структуры двойных фторидов $\text{M}_2\text{M}'\text{F}_2$, где M и M' — металлы, а x и z — целые или дробные числа, не могут быть объяснены термохимически из-за отсутствия эксперим. данных; расчет энергий решеток неадекватен вследствие зависимости константы Маделунга от величин параметров и распределения зарядов в комплексном ионе; учет пространственных факторов затрудняется поляризацией лигандов центральным ионом, а также обратной поляризацией. В связи с этим дана эмпирич. систематика структур двойных фторидов, которая может быть распространена и на двойные галогениды, халькогениды и оксиды.

И. Рымс

76923. Необычные валентные состояния в химических соединениях переходных элементов. Цутида Рютаро, Нинмура Йонти, Кагаку, Chemistry (Japan), 1958, 13, № 2, 152—153 (японск.)

Обзор за 1956 г. Библ. 10 назв.

76924. Продукты присоединения ароматических соединений к щелочным металлам. Хирота Кодзо, Кагаку, Chemistry (Japan), 1958, 13, № 2, 158—160 (японск.)

Обзор за 1956 г. Библ. 24 назв.

76925. О комплексах меди с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Нылаши (Az etiléndiamin-tetraecetsav rézkomplexéről. Nyilasi János), Magyar kém. folyóirat, 1958, 64, № 2, 57—60 (венг. рез. нем.)

При 100° в 1н. щел. средах исследовано дезаминирование различных комплексов Cu с этилендиаминтетрауксусной к-той (I). Установлено, что NH_3 выделяется только при нагревании в присутствии O_2 воздуха. Заметное дезаминирование наблюдается только при отношении 0,5—1 атом Cu на 1 моль комплекса. По мнению автора, под действием O_2 комплекс Cu с I переходит в комплекс с Еп, распадающийся при выделении NH_3 .

Резюме автора

76926. О комплексе меди с гликолем. Нылаши, Варга (Über den Kupferkomplex des Glykolkoll. Nyilasi J., Vargha E.), Acta chim. Acad. scient. hung., 1958, 14, № 1-2, 113—123 (нем.; рез. русск., англ.)

См. РЖХим, 1957, 76801.

76927. О солях цинка с пропионовой и масляной кислотами. Семененко К. Н., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 283—284

$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ (I) и $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{COO})_2$ (II) получены обработкой ZnO соответствующей горячей конц. к-той. I и II нерастворимы в бензоле, эфире и хлороформе,

и. п. соответственно 205 и 160°. Параметры решетки: $a = 4,77$, $b = 9,1$, $c = 19,5$ кХ. $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $Z = 4$; $\rho = 4,78$, $d = 9,0$, $c = 12,0$, $\alpha = \beta = 100^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. $Z = 2$.

В. Штерн

76928. Фосфаты алюминия. Часть II. Исследования фосфатных комплексов алюминия в растворах методами ионного обмена и рН-титрования. Салмон, Уолл (Aluminium phosphates. Part II. Ionechange and pH-titration studies of aluminium phosphate complexes in solution. Salmon J. E., Wall J. G. L., J. Chem. Soc., 1958, March, 1128—1134 (англ.).

Исследована в статич. условиях сорбция фосфата и хлорида Al катионитами и анионитами. Найдено, что на катионитах одновременно с Al^{3+} собираются фосфат-ионы в кол-вах, зависящих от рН и от отношения фосфат: Al в р-ре. В присутствии хлоридов аниониты почти не сорбируют ни Al, ни фосфатов. Эти наблюдения, подтвержденные опытами с Al-формами катионита и рН-титрованием, свидетельствуют об образовании комплексных катионов $AlHPO_4^+$, $AlH_2PO_4^{2+}$, $Al(H_2PO_4)_2^+$ и $Al(PO_4)OH^{2+}$, а также $Al_2(PO_4)_3^+$, $Al_2(PO_4)(OH)^{2+}$ и $Al_2(PO_4)(OH)_2^+$. Комплексные анионы $Al(HPO_4)_3^{3-}$ и $Al(HPO_4)_2^-$ образуются в ничтожном кол-ве. В отличие от Fe^{3+} , Al^{3+} не образует смешанных хлоридо-фосфатных комплексов. Наличие двух многоядерных комплексов объясняет причину затруднений при теоретич. вычислениях Бьеррума и Дамма (Bjerrum, Dahm, Z. phys. Chem., Bodenstein Festband, 1931, 627). Часть I см. РЖХим, 1956, 12386.

В. Анохин

76929. Некоторые новые фторидные комплексы трехвалентного титана. Брайт, Вурм (Some new fluoride complexes of trivalent titanium. Bright Norman F. H., Wurm Joseph G.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 4, 615—622 (англ.).

Na_3TiF_6 (I) и K_3TiF_6 (II) хорошо растворимы в расплавленных NaCl (III) и KCl (IV) при 650—850°. Для получения Ti подвергали электролизу р-ры, содержащие 20—30% I или II в эвтектич. смеси III и IV; электролиз вели в атмосфере Ag с охлаждаемым водой катодом из нержавеющей стали и графитовым анодом. После охлаждения электролизера вокруг катода находилось «ядро» (V) из дендритов Ti и темно-фиолетовой соли; остальной электролит также был бледно-фиолетовым. После извлечения V Ti электростатически отделяли от соли; при извлечении ее водой оставался K_2NaTiF_6 (VI). Аналогичным методом из ванн, содержащих I и II или III и IV, извлечены Na_3TiF_6 (VII) или соответственно K_3TiF_6 (VIII). Комплекс VIII малорастворим в воде, а VI и VII почти нерастворимы. VI и VII труднее, чем VIII, окисляются кислородом воздуха. VII и VIII слабо анизотропны: для VII $n_o = 1,387$ и $n_e = 1,382$, для VIII $n_o = 1,406$, n_e немного меньше 1,406. VI имеет гранецентр. куб. решетку, $a = 8,3669$ А. показатель преломления 1,408. Приведены данные дебаеграмм VI, а также VII и VIII, имеющих слегка деформированную куб. решетку.

И. Рыс

76930. Конденсация триметилсиланола с изопропилом титана. Данфорт (Condensation of trimethylsilanol with titanium isopropylate. Danforth Joseph D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 10, 2535 (англ.).

Разработан метод получения мономерных соединений, содержащих Si и Ti. К свежеперегнанному изопропилату Ti прибавляют р-р триметилсиланола в диглифоловом эфире (соотношение компонентов должно соответствовать составу синтезируемого соединения), оставляют на 1 час и отгоняют в вакууме р-ритель и летучий продукт. Выход 50—70%. Синтезированы соединения: $Ti(OC_3H_7)_3OSi(CH_3)_3$, т. кип. 114°/13 мм, $n_D^{20} 1,4490$; $Ti(OC_3H_7)_2OSi(CH_3)_3$, т. кип. 120°/14 мм, $n_D^{20} 1,4408$; $Ti[OSi(CH_3)_3]_4$, т. кип. 100°/2 мм, $n_D^{20} 1,4300$.

Свежеприготовленные продукты бесцветны; при стоянии соединения, содержащие изопропокси-группы, синеют. В аналогичных условиях диэтилсиландиол дает с изопропилатом Ti нелетучие полимерные продукты.

И. Слоним

76931. Определение молекулярного веса фосфорновольфрамовых кислот методом светорассеяния. Керкер, Ли, Чжоу (The molecular weight of the phosphotungstic acids by light scattering. Kerker Milton, Lee Dortohy, Chou Adam), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1539—1542 (англ.).

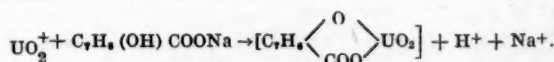
Изучалась агрегация 12-фосфорновольфрамовой (I) и 9-фосфорновольфрамовой (II) к-т в р-рах с применением метода светорассеяния (СР). Р-ры готовили добавлением чистых р-рителей к навеске I или II. Для определения мол. веса I и II по результатам измерения СР строили график зависимости $H\tau$ (где H — постоянная, τ — избыточная мутность) от конц-ии р-ра в г/мл. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, численно равен обратной величине мол. веса. В этаноле и аллиловом спирте мол. вес I в пределах точности определений ($\pm 10\%$) равен мол. весу мономера, вычисленному по ф-ле $H_3PW_{12}O_{40}$. В водн. р-ре I устойчива только при рН 1—2. Ее экспериментально найденный мол. вес зависит от рН, уступая по величине вычисленному по ф-ле $H_3PW_{12}O_{40}$, что авторы относят за счет значительной диссоциации I в водн. р-ре. Судя по величине мол. веса, II находится в этаноле и пропаноле в виде димера состава $H_6P_2W_{18}O_{65}$. Ее водн. р-ры устойчивы в нейтр. и умеренно кислой среде.

Н. Полянский

76932. О реакции молибдат-ионов с перекисью водорода. III. К вопросу о существовании тетрапероксодимоллибдат-ионов. Чань (Über die Reaktion der Molybdat-Ionen und des Wasserstoffperoxyds. III. Bemerkungen zur Existenz der Tetraperoxydimolybdat-Ionen. Csányi L. J.), Acta chim. Acad. scient. hung., 1958, 14, № 3-4, 269—274 (нем.; рез. англ., русск.). См. РЖХим, 1958, 46228.

76933. Колориметрическое исследование состава комплекса уранила с о-крезоловой кислотой. Трипатхи, Пракаш (Composition of uranyl O-cresotate complex: a colorimetric study. Tripathi S. C., Prakash S.), Z. phys. Chem. (DDR), 1958, 208, № 3-4, 181—187 (англ.).

Колориметрическим методом показано, что в р-ре, содержащем уранилнитрат и о-крезоловую к-ту, при 32° образуется лишь 1 комплекс состава 1:1, окрашенный в темно-красный цвет. Максим. комплексобразование наблюдается при рН 4,5. При рН > 4,5 происходит диссоциация комплекса и окраска ослабляется; в щел. среде комплекс разрушается и выпадает гидроксид уранила. Ур-ние р-ции образования комплекса:



И. Слоним

76934. Тетрафторобромат нитрозония. Реакция нейтрализации в трифториде брома. Кретьен, Буи (Le brome-tétrafluorure de nitrosonium. Réaction de neutralisation dans le trifluorure de brome. Chrétien André, Bouy Pierre), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 17, 2493—2495 (франц.).

$NO(BrF_4)$ (I) получен при 20° р-цией NOF и BrF_3 (II), а также пропусканием тока NO через II в Ni-сосуде ($3 NO + 4 II \rightarrow 3 I + \frac{1}{2} Br_2$). I очищен сублимацией в токе N_2 при 100°. I кристаллизуется в тетрагон. октаэдрах, параметры решетки ($a = 6,28$, $c = 10,80$ А, ρ (рент.) 2,90, $Z = 4$) близки к известным для $KBrF_4$. Комплекс I растворим в II при 100° и может быть

перекристаллизован из II; водой I бурно разлагается. При 20° протекает р-ция $2 \text{ I (крист.)} + \text{SiF}_4 \rightarrow (\text{NO})_2 [\text{SiF}_6] (\text{крист.}) + 2 \text{ II}$; та же р-ция в р-ре в II рассматривается авторами как нейтр-ция основания I ангидридом к-ты SiF_4 . Свойствами ангидридов обладают I и GeF_4 , SnF_4 и TiF_4 .

И. Рысс

76935. Комплексы органических соединений фосфора с пероксомолибденовыми кислотами. Филдс (Complexes of organic phosphorus compounds with peroxymolybdic acids. Fields Ellis K.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 10, 2358—2362 (англ.)

При прибавлении 90%-ной H_2O_2 к смеси MoO_3 с диалкил- и триалкилфосфитами, триалкилфосфатами, алкилфосфиновыми к-тами и трифенилфосфином с хорошим выходом получают окрашенные в различные оттенки оранжевого цвета комплексные соединения. Они являются производными к-т H_2MoO_5 и H_2MoO_6 , которые образуются в реакционной смеси и стабилизируются благодаря комплексообразованию. Комплексы представляют собой твердые продукты или масла. При нагревании до 120—160° они отдают 1—2 атома O и окрашиваются в интенсивно-синий цвет. В отличие от неорганич. молибденовой сини, синие комплексы устойчивы на воздухе на свету. Обсуждено вероятное строение комплексов и его связь с ИК-спектрами комплексов. Получены соединения: с ди-*n*-бутилфосфитом, красное, состава $\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{P}_2\text{MoO}_{13}$, $n^{20}D$ 1,4297; с ди-(2-этилгексил)-фосфитом, красное, $\text{C}_{24}\text{H}_{55}\text{P}_2\text{MoO}_{13}$, $n^{20}D$ 1,4488; с триизопропилфосфитом, оранжевое, $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{P}_2\text{MoO}_{11}$, т. пл. 155° (разл.), оранжевое, $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{MoO}_{11}$, $n^{20}D$ 1,4533, и синее, $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{MoO}_{10}$, вязкая жидкость; с три-*n*-бутилфосфитом, желтое, $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{MoO}_{11}$, т. пл. 186—187°, оранжевое, $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{MoO}_{11}$, $n^{20}D$ 1,4750, и синяя вязкая жидкость состава $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{MoO}_{10}$; с три-*n*-гексилфосфитом, оранжевое, $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{MoO}_{11}$, т. пл. 170°, синее, $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{MoO}_{10}$, т. пл. 160—163°, оранжевое, $\text{C}_{24}\text{H}_{55}\text{P}_2\text{MoO}_{11}$, $n^{20}D$ 1,4738, и синяя вязкая жидкость $\text{C}_{24}\text{H}_{55}\text{P}_2\text{MoO}_{10}$; с триизопропилфосфитом, оранжевое, $\text{C}_{24}\text{H}_{55}\text{P}_2\text{MoO}_{11}$, т. пл. 160—162°; с три-*n*-бутилфосфатом, оранжевое, $\text{C}_{48}\text{H}_{110}\text{P}_4\text{MoO}_{22}$, $n^{20}D$ 1,4427, и синее, $\text{C}_{48}\text{H}_{110}\text{P}_4\text{MoO}_{20}$; с три-(2-этилгексил)-фосфатом, оранжевое, $\text{C}_{96}\text{H}_{206}\text{P}_4\text{MoO}_{22}$, $n^{20}D$ 1,4535, и синее, $\text{C}_{96}\text{H}_{206}\text{P}_4\text{MoO}_{20}$; с трибутоксизетилфосфатом, оранжевое, $\text{C}_{72}\text{H}_{158}\text{P}_4\text{MoO}_{34}$, $n^{20}D$ 1,4488, и синее, $\text{C}_{72}\text{H}_{158}\text{P}_4\text{MoO}_{32}$; с октанфосфиновой к-той, оранжевое, $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{MoO}_{10}$, т. пл. 170° (разл.); с деканфосфиновой к-той, оранжевое, $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{MoO}_{10}$, т. пл. 104—105° (разл.); с тетрадеканфосфиновой к-той, $\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{P}_2\text{MoO}_{10}$, и синее, $\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{P}_2\text{MoO}_8$; с трифенилфосфином, желтое, $\text{C}_{64}\text{H}_{49}\text{P}_3\text{MoO}_{14}$, т. пл. 327°.

И. Слоним

76936. Реакция ферроцианида калия с йодом в водных растворах. Рейнолдс (The reaction between potassium ferrocyanide and iodine in aqueous solutions. Reynolds Warren L.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1830—1835 (англ.)

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (I) не окисляется JO_3^- и лишь очень медленно окисляется OJ^- , HOJ или H_2O^+ . Спектрофотометрически исследована кинетика р-ции $2\text{I} + \text{J}_2 = 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (II) + 2J^- , проходящая через стадии $\text{I} + \text{J}_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{II} + \text{J}_2^-$ и $\text{I} + \text{J}_2^- \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} \text{II} + 2\text{J}^-$; избыток J^- тормозит р-цию вследствие связывания J_2 в J_3^- . При $24,0 \pm 0,1^\circ$, pH 7,1 и 9,2 и ионной силе $\mu = 0,2$ величина $k_1 + (1,3 \pm 0,3) \times 10^3 \text{ л.моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$; приближенные значения $k_3:k_4 \approx 1,1$ и $k_4 \approx 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ л.моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$. Константа равновесия р-ции $2\text{I} + \text{J}_3^- \rightleftharpoons 2\text{II} + 3\text{J}^-$, вычисленная из величин констант скорости, не совпадает с определенной потенциометрически.

И. Рысс

76937. Реакция ацетилацетона с металлическим железом в присутствии кислорода. Чарльз, Барнарт (Reaction of acetylacetone with metallic iron in the presence of oxygen. Charles Robert G. Barnartt Sidney), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 315—318 (англ.)

Изучена при комнатной т-ре р-ция ацетилацетона с металлич. Fe в присутствии O_2 , идущая по у-нию $\text{Fe} + 3\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CONHCH}_3 + \frac{3}{4}\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}[(\text{OCCCH}_3)_2\text{CH}_3] + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$. Средняя скорость растворения при 30,2° составляет $135 \text{ мкг/см}^2 \text{ час}$. В отсутствие O_2 р-ция идет с весьма незначительной скоростью. Наряду с основной протекают побочные р-ции образования CH_3COOH и CH_3COSOON , причем последний образуется в 4 раза меньше, чем CH_3COOH . Побочные р-ции в отсутствие металлич. Fe идут с незначительной скоростью. Так как CH_3COSOON образуется в качестве побочного продукта и при окислении ацетилацетоната Fe(2+) в присутствии ацетилацетона, авторы полагают, что промежуточным продуктом при образовании ацетилацетоната Fe(3+) является ацетилацетонат Fe(2+).

А. Золотаревский

76938. Полярографическое и колориметрическое исследование диссоциации α, α' -дипиридилного комплекса Fe(2+). Фалькуи (Studio polarografico e colorimetrico della dissociazione del complesso ferro- α, α' -dipiridile. Falqui Maria Teresa), Gazz. chim. ital., 1958, 88, № 1, 57—64 (итал.)

Полярографически на фоне 0,1 н. MgCl_2 показано, что в разб. ($\sim 10^{-3} \text{ M}$) в р-рах Fe(2+) связывает 3 молекулы α, α' -дипиридила в комплекс (I), константа диссоциации k которого равна $1,40 \cdot 10^{-10}$. В результате колориметрич. исследования р-ции разложения I под действием HCl найдено значение k , равное $2,10 \cdot 10^{-13}$.

Б. Каплан

76939. Обратимое присоединение кислорода витамином В₁₂. Яселский, Дил (Reversible uptake of oxygen by vitamin B₁₂. Jaselskis Bruno, Diehl Harvey), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2147—2152 (англ.)

Измерены кажущиеся уд. объемы витаминов В₁₂ (I) и В₁₂a (II); получены следующие значения: для I 0,665 (независимо от присутствия или отсутствия O_2), для II 0,650 (в отсутствие O_2) и 0,713 (в присутствии O_2). Результаты амперометрич. титрования II стандартным р-ром, насыщенным O_2 , подтвердили высказанное ранее утверждение, что II димеризуется в р-ре под действием O_2 , причем димер содержит 2 молекулы II на 1 молекулу O_2 . Этим же методом показано, что I не соединяется с O_2 ; это согласуется с данными, полученными путем измерения коэф. диффузии и уд. объемов. Опыты по амперометрич. титрованию витамина В₁₂ р-ром, насыщенным O_2 , дали результаты, находящиеся в согласии с утверждением, что этот витамин является комплексом Co(2+), легко окисляющимся до II. На кривых титрования имеются 2 конечные точки, соответствующие окислению Co(2+) и димеризации II. Обратимое присоединение к II газообразного O_2 представляет собой первый случай такого поведения комплекса Co(3+).

Резюме авторов

76940. Изучение некоторых физико-химических свойств водных растворов сульфатоаквотетраминкобальтисульфата. Фналков Я. А., Панасюк В. Д., Ж. неорганич. химии, 1958, 3, № 5, 1111—1117

Вишнево-фиолетовые игольчатые кристаллы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{OSO}_4]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) осаждались при медленном добавлении спирта к охлажд. до 10° 0,2 н. водн. р-ру $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_4]_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (II). При кратковременном действии избытка хлоргидрата бензидина (III) (при 20°) на р-р I осаждались только внешнесферные ионы SO_4^{2-} . При выдерживании I с избытком III в течение 2—3 час. осаждались также ионы

SO_4^{2-} на внутренней сферы I, что указывает на более высокую подвижность внутрисферных ионов SO_4^{2-} в I, чем в ранее изученном авторами II (РЖХим, 1958, 13873), из внутренней сферы которого ионы SO_4^{2-} этим реактивом не осаждались. Установлено, что при потенциометрич. титровании р-ра I на 1 моль I расходуется 2 моля NaOH. По мнению авторов, нейтр-ция I происходит по р-ции $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_4] \cdot \text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{SO}_4] + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Измерена электропроводность р-ров I при различных разбавлениях. При снижении конц-ий I с 0,01 до 0,000157 моль/л электропроводность свежеприготовленного р-ра I возрастала от 127 до 369 ом $^{-1}$ см 2 . При стоянии р-ров I их электропроводность также заметно возрастала. Значительное возрастание электропроводности с разбавлением также указывает на более высокую лабильность внутрисферных ионов SO_4^{2-} в I, чем в II, и, по мнению авторов, вероятно, обусловлено процессом акватации комплексного иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{OSO}_4] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, а также, возможно, связано с протолитич. диссоциацией молекул воды, находящихся во внутренней сфере I. Спектр поглощения I в р-ре при выдерживании почти не изменялся. Изучена кинетика изотопного обмена ионов SO_4^{2-} между внутренней и внешней сферами I с применением изотопа S^{35} при 30, 40 и 50° в различных конц-ях I и ионов SO_4^{2-} в р-ре. Значимость константы скорости обмена от т-ры хорошо описывается уравнением Аррениуса. Температурный коэф. равен 5, энергия активации 32 ± 1 ккал/моль. Скорость обмена ионов SO_4^{2-} значительно возрастает при увеличении конц-ий SO_4^{2-} в р-ре и не зависит от конц-ий I. Авторы предполагают, что более высокая подвижность внутрисферных ионов SO_4^{2-} в I, чем в II, связана с более высоким значением pH в р-рах I. Более высокое значение pH обуславливает большую степень диссоциации по у-нию $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{OSO}_4] \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{HOSO}_4] + \text{H}^+$; образующаяся во внутренней сфере OH-группа, по мнению авторов, увеличивает подвижность комплексосвязанных ионов SO_4^{2-} . Авторы считают, что процесс изотопного обмена протекает главным образом между $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{HOSO}_4]$ и ионами SO_4^{2-} , находящимися в р-ре.

В. Шмидт

19941. Кривые нагревания некоторых кобальт-амминов. Лобанов Н. И., Рассонская И. С., Аб-лов А. В., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 6, 1355—1365

На кривых нагревания $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ наблюдаются эндотермич. эффекты, связанные с потерей NH_3 и переходом их в соли галогенотетраамминкобальта. Т-ры распада последних не отличаются существенно от соответствующих т-р лутеосолей. Соли акво-тетраамминкобальта показывают эндотермич. эффект несколько выше 100°. Устойчивость $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}$ резко повышена. У нитритов гексааммин-, нитро-тетрааммин- и *цис*-динитротетраамминкобальта, а также у $[\text{CoEn}_2(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_2)_3$ и $[\text{CoEn}_2(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2](\text{NO}_2)_2$ замечается эндотермич. эффект, связанный с потерей NH_3 из внутренней сферы. Все кобальт-аммины, содержащие остатки NO_2 и NO , безразлично во внутренней или во внешней сфере, показывают экзотермич. эффекты при 190—200°.

Резюме авторов

76942. Изучение комплексобразования в растворе с участием воды как адденда. Система галогенид кобальта — вода. Бабко А. К., Тананайко М. М., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 3, 298—304

Исследование спектров поглощения изомолярной смеси (ИС) р-ров $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ — HCl показало наличие в р-ре нескольких комплексных групп, из которых наиболее интенсивно окрашенной является CoCl_4^{2-} ($\lambda_{\text{макс.}}$ 660 мμ). Для изучения комплексобразования с участием воды как адденда исследована ИС

CoCl_4^{2-} — H_2O (в изоамиловом спирте), а также серия р-ров с постоянной конц-ией CoCl_4^{2-} и переменными конц-иями воды. По ИС наблюдается максимум при стехиометрич. отношении CoCl_4^{2-} — H_2O . Данные *по сдвигу равновесия в зависимости от конц-ий воды также указывают на хим. характер взаимодействия воды с хлоридным комплексом кобальта. Резюме авторов 76943. О соединениях двухвалентной платины с три-этиларсином. Разумова З. А., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 5, 1126—1130

Изучены свойства *цис*- и *транс*-изомеров $[\text{Pt}(\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{X}_2]$ (I) ($\text{X} = \text{Cl}$, Br или J). Изомеры $[\text{Pt}(\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{Cl}_2]$ (II) получены по описанной ранее методике (Jensen K. A., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1936, 229, 225). Желтые кристаллы *транс*-изомера $[\text{Pt}(\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{Br}_2]$ (III) выделены действием $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (IV) на водн. р-р, содержащий $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ (V), при мол. отношении IV:V = 2:1. *Цис*-III выделен в виде белого с кремовым оттенком осадка при действии KBr на *цис*-II в спирт. р-ре. *Цис*- и *транс*-изомеры $[\text{Pt}(\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{J}_2]$ (VI) получены действием избытка воды. р-ра KJ на спирт. р-ры соответствующих изомеров II. Конфигурация каждого из полученных изомеров проверялась действием En. *Цис*-изомеры растворялись, *транс*-изомеры не растворялись в водн. р-рах En. *Транс*-изомеры III и VI хорошо растворимы в эфире, *цис*-изомеры III и VI растворимы в спирте, но нерастворимы в эфире. Т-ры плавления *цис*-изомеров: III 113—114°, VI 87—88°; *транс*-изомеров: III 107—108°, VI 80—81°. При действии $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ на *транс*- и *цис*-изомеры I получены соединения $[\text{Pt}(\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\{(\text{NH}_2)_2\text{CS}\}_2\text{X}_2]$ (VII). Образование VII при действии $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ на *цис*-I, вместо ожидавшегося $[\text{Pt}(\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\{(\text{NH}_2)_2\text{CS}\}_4]$, указывает на большое *транс*-влияние IV в соединениях Pt(2+) и на прочность связи Pt с As в этих соединениях. При действии конц. HCl на $[\text{Pt}(\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{En}][\text{PtCl}_4]$ (VIII) при нагревании En вытесняется из внутренней сферы VIII ионами Cl^- , в результате чего образуется белый осадок II. Вытеснение En из внутренней сферы VIII также свидетельствует о высоком *транс*-влиянии IV и о большой прочности связи Pt—As в изученных соединениях.

В. Шмидт

76944. Низшие гидриды фосфора. II. Разложение бифосфина в жидком аммиаке. Стрит, Гарднер, Эверс (The lower hydrides of phosphorus. II. The decomposition of biphosphine in liquid ammonia. Street, Evan H., Jr., Gardner David M., Evers E. Charles), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1819—1822 (англ.)

P_2H_4 (I) мало растворим в жидком NH_3 (II) и тяжелее его; в течение 24 час. происходит полное разложение фазы I, сопровождающееся выделением PH_3 ; при испарении II выделяется черный осадок (III) переменного состава (отношение P:H 3,05—4,81 и II:H 0,09—0,92). При нагревании III в вакууме до 200° образуется красный осадок, нерастворимый в II. Аналогичные продукты, содержащие большие кол-ва P, образуются при действии $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ на белый P. Обсуждено возможное строение продуктов и их отношение к твердым гидридам P, образующимся при разложении I в вакууме или в присутствии влаги. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 47658.

И. Рысс

76945. Взаимодействие стибнита с щелочными платинистыми растворами. Петренко В. И., Тр. Сев.-Кавказск. горно-металлург. ин-та, 1957, вып. 15, 259—267

В связи с выяснением причин вредного действия соединений Sb на процесс цианирования Au-содержащих руд изучена растворимость природного стибнита (I) в щел. и платинистых р-рах. Установлено, что при растворении I в р-рах NaOH содержание Sb достигает

315 мг/л; растворимость максимальна при pH 12,5. В присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ содержание Sb через 48 час. доходит лишь до 130 мг/л, что объясняется меньшей растворимостью солей Ca. В р-рах KCN растворимость I незначительна и обусловлена лишь гидролизом цианида. Опыты по выщелачиванию I р-рами $\text{NaOH} + \text{NaCN}$ в открытых и закрытых сосудах показывают, что взаимодействие I со щелочью идет по ур-нию $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 4\text{NaOH} = \text{NaSbO}_2 + \text{Na}_3\text{SbS}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Затем при ограниченном доступе воздуха идут с очень малыми скоростями процессы окисления тиосоли с образованием NaSbO_2 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и замещения серы кислородом с образованием $\text{Na}_3\text{SbS}_2\text{O}$, Na_3SbSO_2 , Na_3SbO_3 . Выделяющаяся из тиосоли сера дает с NaCN роданид. При свободном доступе O_2 р-ции окисления Na_3SbS_3 и замещения серы кислородом несколько ускоряются, но и в этом случае общее потребление O_2 остается незначительным. Автор считает, что объяснение вредного действия I на растворимость Au в цианистых р-рах недостатком кислорода является ошибочным.

И. Слоним

76946 К. Новое руководство по неорганической химии. Т. IV. 2-я группа. Бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий. Бенар, Бунсьер, Брюссель, Дюпюи, Майар, Паскаль, Ринк, Зильбер (Nouveau traité de chimie minérale. T. IV. Croupe II. Glucinium — magnésium — calcium, strontium — baryum — radium. Bénard J., Bouissières G., Brusset H., Dupuis Th., Maillard A., Pascal P., Rinck E., Silber P., Paris, Masson et Cie, 1958, (1957), 973 p., ill., 8500 fr.) (франц.)

76947 К. Новое руководство по неорганической химии. Т. 19. Рутений, осмий, родий, иридий, палладий, платина. Шаронна, Сьенка, Деленин, Дюваль, Пулан (Nouveau traité de chimie mi-

nérale. T. 19. Ruthénium — osmium — rhodium — iridium — palladium — platine. Charonnat R., Cierka G., Delépine M., Duval Cl., Poulenc P., Paris, Masson et Cie, 1958, 953 p., ill., 9700 fr.) (франц.)

76948 К. Руководство к практикуму по неорганической химии. Вултерин (Návodý ke cvičením z anorganické chemie. Vulterin Jaroslav. Praha, SNTL, 1957, 83 s., il., 5,50 Kčs.) (чешск.)

76949 Д. Исследование процесса образования и свойств некоторых соединений бериллия. Щеглова Е. П. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т общ. и неорг. химии АН СССР, М., 1958

76950 Д. Кальциево-белковые комплексы. Бруницкая М. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Казанск. хим.-технол. ин-т, Казань, 1958

76951 Д. Комплексные соединения трехвалентного хрома с некоторыми аминокислотами. Мотыгин Г. Г. Автореф. дисс. канд. хим. н., Днепропетр. хим.-технол. ин-т, Днепропетровск, 1958

76952 Д. Исследование экстракции рутения органическими растворителями из азотнокислых растворов. Шмидт В. С., Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т общ. и неорг. химии АН СССР, М., 1958

См. также: Элементы и простые в-ва 76256, 76416, 77169—77175. Строение и св-ва молекул и кристаллов 76268, 76280, 76325, 76370, 76374, 76378, 76423—76426, 76433, 76587, 76614, 76615, 76890. Кинетика и механизмы неорганич. р-ций 76718—76721, 76723, 76728, 76733. Кислоты. Основания. Соли 76787. Комплексные соед. 76249, 76281, 76282, 76286, 76324, 76327, 76328, 76369, 76391, 76420, 76427, 76432, 76670, 76674, 77312, 77758. Системы: метал. 76648; солевые 76660; силикат. 76665

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина

76953. Полоса поглощения озона при 9,6 м. Уолшоу, Гуди (Adsorption by the 9.6 μ band of ozone. Walshaw C. D., Goody R. M.), Proc. Toronto Meteorol. Conf., 1953, London, 1954, 49—52 (англ.)

76954. Проблема атмосферного аргона. Полянский (Problem argonu atmosferycznego. Polański Antoni), Arch. mineralog., 1957, 20, № 1—2, 259—295 (польск.; рез. русск., англ.)

Обзор работ по проблемам атмосферного Ar. Проведены расчеты возрастов земной коры и атмосферного Ar на основании содержания Ar^{40} в атмосфере. Возраст земной коры вычислен равным $3 \cdot 10^9$, $3,5 \cdot 10^9$, $4 \cdot 10^9$ лет, принимая толщину земной коры 31, 33 и 36 км соответственно. Возраст атмосферного Ar для разных значений толщины коры находится в пределах $1,15 \cdot 10^9$ — $4,75 \cdot 10^9$ лет. Результаты расчетов ставят под сомнение многие литературные данные по этому вопросу.

В. Лебедев

76955. Эмиссия при выпуске натрия из ракет. Беддигер, Гхош, Манринг (Emission from sodium ejected from rockets. Bedinger J. F., Ghosh S. N., Manring E. R.), Threshold Space. Proc. Conf. Chem. Aeronomy. London, Pergamon Press, 1957, 225—230. Discuss., 231 (англ.)

76956. Диссоциация кислорода на больших высотах. Байрам, Чабб, Фридман (The dissociation of oxygen at high altitudes. Byram E. T., Chubb T. A., Friedman H.), Threshold Space. Proc. Conf. Chem. Aeronomy. London, Pergamon Press, 1957, 211—216. Discuss., 216 (англ.)

Описана конструкция трубок для счета фотонов при ракетных измерениях коэф. поглощения O_2 в области 1425—1500 Å и воздуха в области 44—60 Å. Измерение плотности O_2 ($16 \cdot 10^{10}$ — $4 \cdot 10^8$ частиц на 1 см^3) и воздуха, а также плотности воздушной подушки перед головкой ракеты показали, что на высоте 110—180 км кислород диссоциирован не полностью.

А. Чемоданов

76957. Химия кислородно-азотной атмосферы. Барт, Каплан (Chemistry of an oxygen-nitrogen atmosphere. Barth Charles A., Kaplan Joseph), Threshold Space. Proc. Conf. Chem. Aeronomy. London, Pergamon Press, 1957, 3—13 (англ.)

На основании литературных данных показано, что особенности строения верхней атмосферы (давление, плотность, т-ра) и существование E- и F₁-областей ионосферы можно объяснить действием солнечного излучения на кислородную и азотную атмосферы и наблюдением наблюдаемых при этом эффектов. Обсуждается механизм образования окислов азота. Рассматриваются атмосферные р-ции, вызывающие ночное свечение атмосферы. Библ. 20 назв.

А. Чемоданов

76958. Образование озона при электрических разрядах в атмосфере. Экспериментальные результаты и общие вопросы. Васси (The formation of ozone by electrical discharges in the atmosphere: experimental results and the general aspects. Vassy A. T.), Threshold Space. Proc. Conf. Chem. Aeronomy. London, Pergamon Press, 1957, 73—75. Discuss., 75—77 (англ.)

Наблюдения, проводившиеся в течение 17 месяцев

на научной станции Валь-Жуайе (48° 49' с. ш. и 2° 1' в. д.), показали, что прохождение грозы сопровождается повышением концентрации атмосферного O_3 у поверхности земли летом (апрель — сентябрь) в 78% случаев, а зимой только в 58% случаев. По данным лаборатор. исследований, оптимальные условия для образования O_3 при разряде через воздух — небольшие интенсивности и высокие напряжения (в сильном разряде молнии образуется в основном NO_2). На основании этого автор считает, что O_3 возникает при электрич. разрядах, наблюдающихся в атмосфере до и во время образования грозовых облаков. Обсуждается вопрос о форме существования и распределения Na в верхней атмосфере. А. Чемоданов

76959. Ранняя история солнечной системы по данным изучения метеоритов. Юри (The early history of the solar system as indicated by the meteorites. Urey Harold C.), Proc. Chem. Soc., 1958, March, 67—78 (англ.)

На основании взглядов автора об образовании метеоритов из двух последовательных серий объектов выносятся общие черты новой теории образования солнечной системы. Предлагаемая теория сравнивается с другими космогонич. теориями. Библ. 47 назв.

А. Янвель
76960. Труды Седьмой метеоритной конференции, организованной Комитетом по метеоритам Академии наук СССР и происходившей в Москве с 14 по 16 ноября 1956 г. В сб.: Метеоритика, Вып. 16. М., 1958, 3—144

76961. Успехи метеоритики. Фесенков В. Г. В сб.: Метеоритика. Вып. 16. М., 1958, 5—10

76962. Происхождение хондр в каменных метеоритах. Спенсер (Origin of chondrules in meteoritic stones. Spenser L. J.), Nature, 1958, 181, № 4610, 680—681 (англ.)

Изучение силикагласа из метеоритного кратера Вабар (Аравийская пустыня), в котором заключены мельчайшие железо-никелевые шарики, приводит к выводу, что в результате взрыва метеорита образовались пары Fe, Ni и Si (из песка). При этом мелкий дождь шариков расплавленного никелистого железа и кремния попал в участки кипящего SiO_2 . Подобные условия подходят для образования хондритов. На месте падения других метеоритов также найдены шарики. Многочисленные столкновения астероидов создают условия, аналогичные тем, которые были во много раз меньшем масштабе на Вабаре. Радиально экцентрич. структура, наблюдаемая в хондрах, образуется при кристаллизации охлаждающихся расплавленных шариков. А. Янвель

76963. О содержании первого (геологического) тома монографии «Железорудные месторождения Алтае-Саянской области». Соколов Г. А., Сообщ. о работах Междувед. постоян. комис. по железу. АН СССР, 1958, вып. 1(3), 21—25

76964. Вычисление возраста элементов. Атен (The calculation of the age of the elements. Aten A. H. W., Jr), Physica, 1957, 23, № 12, 1073—1086 (англ.)

На основании рассмотрения 4 стадий ядерных процессов, приведших к синтезу U и Th, автор доказывает возможность вычисления возраста элементов по отношению $U^{235} : Th^{232}$. Вычисленный возраст равен $6.25(\pm 0.5) \cdot 10^9$ лет. Р. Хмельницкий

76965. Спектральный анализ. Катченков С. М. В сб.: Методы изуч. осадочн. пород. Т. 2. М., Госгеолтехиздат, 1957, 105—115

76966. Опыт использования спектральных анализов пород и руд для истолкования поведения некоторых элементов в рудном процессе на примере одного из молибденовых месторождений восточного Забайкалья. Евдохин А. Г. В сб.: Геохим. поиски руд.

месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 197—201

Разработан метод использования массовых полуконич. спектральных анализов для геохим. целей. Изучены особенности поведения ряда типичных элементов в мало измененных вмещающих гранитоидах, рудных телах и околожильных гидротермально измененных породах на основе анализа > 100 проб. Элементы с кларковыми числами > 1 и ниже чувствительности анализа в расчет не принимались. Путем математич. пересчета результатов определения построены геохим. диаграммы распределения 16 элементов: Ga, Zr, Mg, V, Ti, Sn, W, Mo, Ni, Co, Cu, Mn, Bi, Sb, Pb, Ag, и подсчитаны балансы некоторых из них. Г. Воробьев

76967. Методы спектрального анализа проб при геолого-съемочных и поисковых работах. Клер М. М. В сб.: Геохим. поиски руд. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 313—323

Приведены описания методов «последних линий» и «ослабления линий», применяющихся в спектральной лаборатории Всесоюзного геол. ин-та (ВСЕГЕИ). Автор рекомендует следующие методы спектрального анализа в геол. практике: 1) особо ускоренный массовый анализ металлометрич. проб на 5—10 элементов при крупномасштабных съемках (с частичным испарением проб в дуге, за 40 сек.—1 мин.); 2) полный спектральный анализ на 40—50 элементов (или сокращенный анализ на 17—20 наиболее важных элементов) при мелко- и среднемасштабных работах; 3) спец. методы анализов (определение редких щел. металлов на приборах со стеклянной оптикой, определение кларковых содержаний ртути, основанное на раздельном осуществлении процессов испарения и возбуждения спектров); 4) точные колич. методы определения отдельных элементов в однотипных по составу пробах; 5) точное колич. определение особо малых содержаний отдельных элементов в однотипных по составу пробах; 6) точное колич. определение особо малых содержаний отдельных элементов с применением физ.-хим. обогащения и другими способами. Г. Воробьев

76968. Спектральный анализ металлометрических проб. Сергеев Е. А., Степанов П. А. В сб.: Геохим. поиски руд. месторожд. в СССР, М., Госгеолтехиздат, 1957, 329—335

Описано применение спектрального анализа в практике металлометрич. съемок. Одна геологич. партия за летний сезон может исследовать площадь в десятки тысяч $км^2$ с отбором 10—80 проб на каждом $км^2$, что составляет 100 000 проб в год. Спектральная лаборатория должна пропускать таким образом в сутки до 500 проб и применять скоростную методику полуконич. анализа с экспозициями 30—60 сек. (при неполном сжигании). Спектрограммы просматриваются визуально на спектропроекторе. При этом может быть использован полуконич. метод определения со «ступенчатым ослаблением», разработанный М. М. Клером (см. пред. реф.). Автор приводит точную последовательность всех спектроаналитич. операций, список рекомендуемых для определения элементов, условия выгорания и чувствительности. Г. Воробьев

76969. Геофизические и геохимические опыты по поискам кальцитов в Карсо Триестино. Мозетти, Тиберио (Alcune esperienze geofisiche e geochemiche per il rilevamento dei depositi di calcite nel Carso Triestino. Mosetti F., Tiberio A.), Ind. mineraria, 1958, 9, № 2, 88—92 (итал.)

Геохимический метод основан на определении аномалий процентного содержания CO_2 в почвенном воздухе (ПВ). Действие на известковые породы CO_2 , растворенной в дождевой воде, выражается р-цией $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$, тесно связанной с давлением CO_2 . При образовании сталактитов равновесие сме-

щается влево с выделением CO_2 в газовой фазе, создавая положительную аномалию содержания CO_2 в ПВ. В подобных месторождениях процесс образования кальцита прекратился, и даже значительные массы его не дают избытка CO_2 в ПВ. Но на поверхности соприкосновения кальцита с породой процесс продолжается, поскольку дождевые воды отлагают на ней CaCO_3 , при выделении CO_2 в избытке. Максимум CO_2 соответствует приблизительно вертикальной поверхности соприкосновения или максимуму минерализации. Путем определения содержания CO_2 в ПВ можно с большой точностью установить границы сталактитовых зон, если восходящее движение газа происходит по вертикали. Кол-во CO_2 в ПВ непостоянно и зависит от физ.-хим. и вегетативных условий почвы, а также от ее пористости, т-ры и влажности. Указаны меры предосторожности, необходимые для устранения влияния этих факторов на результаты измерения. Образцы газа берут на глубине 70 см. Н. Халатова

76970. Биогеохимические поиски кобальта. Уоррен, Делаво (Biogeochemical prospecting for cobalt. Warren Harry V., Delavault Robert E.), Trans. Roy. Soc. Canada, 1957, Sec. 4, 51, June, 33—37 (англ.)

Исследовано содержание Со в деревьях и кустарниках в связи с месторождениями Со-руд. Образцы получены в районах Онтарио и Квебек. Реактивом на Со служил 2-нитрозо-1-нафтол. Показано, что в районе Со-месторождения содержание Со в сухих растениях составляет $1 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-4}\%$, а в золе $5 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}\%$, что на 1—2 порядка выше его обычного содержания при тех же климатич. условиях. Получены также данные о содержании Со в различных по возрасту побегах растений. Связь между содержанием Со в породах и растениях предложено использовать при поисках Со-содержащих руд. А. Чемоданов

76971. К геохимии германия. Эль-Вардани (On the geochemistry of germanium. El Wardani Sayed A.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 13, № 1, 5—19 (англ.)

Образцы исследовались с помощью описанной методики спектрофотометрич. определения комплексов Ge. Пределы содержания Ge (в %): железные метеориты (7 образцов) $< 1 \cdot 10^{-4}$ — $5,2 \cdot 10^{-4}$; хондриты $6,6 \cdot 10^{-4}$ — $1,2 \cdot 10^{-3}$, среднее $9,4 \cdot 10^{-4}$; гранитные породы (15 образцов) $(0,9\text{—}1,2) \cdot 10^{-4}$, среднее $1,1 \cdot 10^{-4}$; основные изверженные породы (6 образцов) $(1,2\text{—}1,4) \cdot 10^{-4}$, среднее $1,3 \cdot 10^{-4}$; габбро (4 образца) $(0,8\text{—}1,3) \cdot 10^{-4}$, среднее $1,1 \cdot 10^{-4}$; минералы до $3,6 \cdot 10^{-4}$; сланцы (4 образца) $(0,8\text{—}1,6) \cdot 10^{-4}$; глины и глинистые минералы (18 образцов) до $1,2 \cdot 10^{-3}$; известняки и песчаники (6 образцов) до $5 \cdot 10^{-5}$; раковины и глубоководные морские осадки (17 образцов) $1,1 \cdot 10^{-4}$; пелагич. глины (27 образцов) $2,0 \cdot 10^{-4}$; термальные источники до $4 \cdot 10^{-6}$. По миграционной способности Ge отнесен к малолетучим элементам. Рассмотрен баланс и цикл Ge в природе. Р. Хмельницкий

76972. Поиски рудных месторождений по потокам рассеяния. Квашневская Н. В. В сб.: Геохим. поиски руд. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 146—157

С 1950 г. проводятся работы по изучению донных осадков в разных районах СССР. В качестве примера приведено безымянное железорудное месторождение. Оно приурочено к зонам трещиноватости и дробления в осадочно-эффузивной толще верхнего силура. Содержание Fe в рудах достигает 30%. Мощность зоны окисления 150—200 м. Нормальный фон в донных осадках (%): Fe 0,5—3,0, Cr 0,001—0,01, Ni 0,001. Ниже месторождения кол-во этих элементов достигает 5—15; 0,1—0,3; 0,05—0,2% соответственно. Ореол по Fe протягивается на 4—5 км. Аналогичные работы проводи-

лись на полиметаллич. месторождениях в южном районе страны. Выбраны рудный (I) и безрудный (II) участки. I сложен третичными эффузивными, палеозойскими осадочными и кайнозойскими карбонатными породами, II — третичными вулканит. и осадочными породами, прорванными разнофазными интрузиями гранитоидов. Содержание металлов в донных осадках долин (в %): I Mo и Pb $n \cdot 10^{-3}$, Zn и Cu $n \cdot 10^{-2}$, II Pb и Zn $n \cdot 10^{-1}$, Cu 0,1, Mo 0,03. Потоки рассеяния Zn совпадают пространственно с потоками Pb и прослеживаются на протяжении 2—3 км от месторождения. Г. Волков

76973. Околожилые метасоматические породы оловянного месторождения Урчан. (К методике изучения околожилых пород). Чап А. М., Тр. Всес. Магаданск. н.-и. ин-та — 1 М-ва цветн. металлургии СССР, 1957, вып. 20, 1—13

Месторождение локализовано в пределах Урчанов-Бурлакитского гранитоидного штока в р-не Охотско-Кольмского водораздела. Рудные тела представляют собой зональные метасоматич. жилы с прожилками выполнения, располагающиеся вдоль трещин скалывания. Приведено минералогич. описание рудных тел и хим. анализы пород, в разной степени подвергнутых метасоматич. изменениям. По методу Барта (Bart T. F. W., J. Geol., 1948, 56, № 1) подсчитано число катионов в стандартной ячейке неизмененного среднезернистого биотитового гранита, мусковито-хлоритовой и хлорито-мусковитовой метасоматич. пород соответственно: K 3,59; 3,20; 2,24; Na 5,81; 0,20; 2,00; Ca 2,16; 0,20; 1,00; Mg 2,00; 1,09; 1,72; Fe²⁺ 1,90; 3,41; 0,41; Fe³⁺ 0,31; 0,31; 2,00; Al 17,44; 21,75; 23,80; Ti 0,23; 0,20; 0,31; Si 59,92; 56,09; 54,44; O 155,36; 144,26; 133,20; OH 4,64; 15,74; 26,80; сумма 160,00; 160,00; 160,00. Метасоматич. изменения материнского гранита под воздействием рудообразующих р-ров происходили вначале с выносом небольшой части K, всего Na и Ca (разложение биотита и плагиоклаза и замещение их серицитом, мусковитом и хлоритом). Кол-во SiO_2 уменьшалось. Далее (хлорито-мусковитовая порода) происходил дальнейший вынос K (разложение K-Na-полевых шпатов и K-сплуд, которые замещаются хлоритом и турмалином). Заметно увеличивалось кол-во Ca, Mg, Al и Na. Последнее свидетельствует об изменении характера среды: более кислая в удалении от прожилка, она ближе сменяется более щелочной. При мусковитизации породы из биотита и хлорита выносился Fe²⁺. Увеличение Fe²⁺ в составе хлорито-мусковитовой среды относится к более позднему процессу гипергенеза. Происходила гидратация составных частей породы, в первую очередь биотита. В процессе метасоматоза происходило уменьшение об. веса породы. Это обстоятельство свидетельствует о некомпенсированном привносом выносе в-ва, что, однако, не нарушает общего объема замещенного материала. Т. Ионас

76974. Эпитаксиальное нарастание галенита на пирите. Костов Иван, Минералог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1957, № 11, 38—41

76975. Генезис первичных минералов северо-западной жилы Римбаба, близ Богутина. Немец (Paragenetische pomery primárních minerálů na severozápadní řimbabské žile (u Bohutína). Němes Dušan), Práce Brněnské základ. CSAV, 1958, 30, № 1, 1—26 (чешск.; рез. англ.)

При исследовании 21-го горизонта данной жилы констатированы следующие минералы: галенит, сфалерит, вюрцит, пирит, марказит, халькопирит, тетраэдрит, гематит, арсенопирит, пираргирит и стеганит. Описаны стадии минерализации. Тектонич. движения в процессе жильной минерализации сопровождалась изменением окислительно-восстановительного потенциала. Р. Хмельницкий

76976. Петрохимические поля и направления. Грин, Полдерваарт (Petrochemical fields and trends. Green Jack, Poldervaart Arie), Geochim. et cosmochim. acta, 1958, 13, № 2—3, 87—122 (англ.)
Новая попытка обобщения и систематики химизма изверженных, осадочных и метаморфич. пород строится на пересчете средних хим. составов этих пород в процентные веса и нанесении полученных данных на диаграммы с переменными Al, Fe(общ.), Mg, Ca и суммы щелочей. Установлено, что изверженные породы образуют определенные направления, которые указывают, что в их формировании наибольшую роль играл процесс фракционной дифференциации. Остальные процессы имеют местное значение. Нормальные и преобладающие осадочные породы попадают в определенные поля на диаграммах. Отношение $\text{Na}:\text{K}$ в осадках колеблется около среднего значения 0,54, в то время как в изверженных породах этот коэф. варьирует в широких пределах. Средний хим. состав осадочных пород указывает на значительное скопление Ca около земной поверхности. Метаморфич. вариации от аргиллитов до гранитных гнейсов, так же как изверженные породы, образуют определенные направления, которые выявляют явный привнос щелочей и Ca при небольшом изменении содержания мафич. компонентов. По этим направлениям можно отличать низкотемпературные изменения от высокотемпературных, которые постепенно переходят в формацию гранитной магмы. Представлены данные и о составе каменных метеоритов. Образование отдельных типов каменных метеоритов происходит за счет окислительно-восстановительных процессов и фракционирования при частичном плавлении метеорита. Дифференциация каменных метеоритов, по мнению авторов, отражает первую ступень развития земной коры. В. Кудряшова

76977. Основные черты металлогении Азербайджана. Абдуллаев Р. Н., Азизбеков Ш. А., Байрамалибеи Э. Т., Кашкай М. А., Керимов А. Д., Керимов Г. И., Мустафабеи М. А., Ситковский И. Н., Ширванзаде И. А., Шихалибеи Э. Ш., Эфендиев Г. Х., Сов. геология, 1958, № 4, 98—110 (рез. англ.)
На основании геол. строения, характера магматизма и металлоген. особенностей территория Азербайджана разделена на 5 металлоген. провинций: 1) Сомхи-Карабахская (раннеальпийская), 2) Севано-Акеринская (среднеальпийская), 3) Нахичеванская (позднеальпийская), 4) южный склон Большого Кавказа (позднеальпийская), 5) Талышская (позднеальпийская). В каждой провинции выделены основные рудные формации и перечислены типичные редкие и рассеянные элементы. Г. Воробьев

76978. Железорудные месторождения Алтае-Саянской области как сырьевая база черной металлургии Западной Сибири. Пospelов Г. Л., Сообщ. о работах Междувед. постоян. комис. по железу. АН СССР, 1958, вып. 1(3), 6—21
Из 16 генетич. типов железорудных проявлений выделяются: позднемагматич. (титаномagnetитовые), контактометасоматич. (скарновые и водносилкатные magnetитовые месторождения), гидротермальные сульфидно-magnetитовые, аффлузивно-осадочные (существенно гематитовые) и осадочные метаморфизованные (существенно magnetитовые), буро-железняковые зоны окисления. Р. Хмельницкий

76979. Распределение оловорудных месторождений в складчатых областях. Иксон М. И., Сов. геология, 1958, № 1, 86—113 (рез. англ.)
Рассмотрен характер оловоносности цитов (древних складчатых сооружений) и геосинклинальных областей. В составе последних выделяются 2 группы: первая — гипабиссальная и вторая — близповерхностная

(субвулканическая). Рассмотрены также роль глубинных разломов в локализации оловоносных районов; классификация геологич. обстановок, определяющих формирование оловорудных месторождений; проблема оловоносных эпох и провинций. Построена схема распределения Sn-месторождений в ходе геологич. развития складчатых областей (этапы развития с общей характеристикой, тип тектонич. движений, геоструктурная позиция перспективных районов, оловоносные интрузии, группы минерализации, металлогения, ассоциация, горно-экономич. значение). Библ. 37 назв. Г. Воробьев

76980. Обзор новых минералов. Гиймен, Перменжа (Revue des espèces minérales nouvelles. Guillemain C., Permingeat F.), Bull. Soc. franc. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 4—6, 209—224; № 10—12, 528—539 (франц.)
Обзор по литературе 1955—1957 гг. Приведены дискредитированные минералы. Т. Ионас

76981. Третий дополнительный список британских минералов. Спенсер (Third supplementary list of British minerals. Spencer L. J.), Mineral. Mag., 1958, 31, № 240, 787—810 (англ.)
Приведены библиография по 135 минералам и списки минералов за 1898 и 1931 гг. Г. Воробьев

76982. Рений в молибденитах месторождения Тырны-Ауз. Студеникова З. В., Золотарева В. А., Геохимия, 1958, № 1, 81—85 (рез. англ.)
Определение Re в молибденитах, выделенных из различных пород, проводилось с помощью колориметрич. метода (точность $\pm 10\%$, чувствительность $0,1 \mu\text{г/мл}$). Пределы содержания Re в %: молибдениты из скарнов (13 образцов) $1,3 \cdot 10^{-5}$ — $8 \cdot 10^{-4}$, из лейкократовых гранитов (6 образцов) до $1 \cdot 10^{-5}$, из кварцевых прожилков (15 образцов) до $5 \cdot 10^{-4}$, кварцево-полевошпатовых прожилков (6 образцов) 1 — $3,5 \cdot 10^{-4}$, скарновых прожилков (10 образцов) до $7 \cdot 10^{-4}$, кварцево-гранатовых прожилков (18 образцов) до $8 \cdot 10^{-4}$. Среднее содержание Re принято равным $3,23 \cdot 10^{-4}\%$. Выявленные колебания в концентрации Re для молибденитов одного рудного поля связаны с различной физико-химической обстановкой, имеющей место при их образовании. Р. Хмельницкий

76983. Лодочникит — новый минерал из группы титанатов урана и тория. Готман Я. Д., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1958, 87, № 2, 197—200
Минерал обнаружен в 1947 г. в микроклиново-нефелиновых жилах, секущих массив сенинитовых пород (местоположение не указано). В жилах присутствуют гематитовые и гематито-сидеритовые прожилки с лодочникитом, баритом, галенитом и кальцитом; лодочникит и барит обычно слагают центральные участки прожилков, а сидерит и гематит более тяготеют к альбандам. Лодочникит — черный, непрозрачный, со слабым блеском, излом раковистый; в очень тонких краях просвечивает бурым, черта черная со слабым буровато-коричневым оттенком; под микроскопом в отраженном свете цвет темно-серый, отражательная способность средняя ($R = 19\%$), показатель преломления 2,16, но после прокалывания повышается до 2,19. Твердость 5—6, уд. в. 5,88. Минерал присутствует в виде изометрич. индивидуумов диам. 3—4 мм почти без кристаллографич. форм, в метамиктном (изотропизированном) состоянии. Хим. состав (в %): MgO 0,68, PbO (металлич. Pb) 0,13, Fe_2O_3 0,25, Al_2O_3 0,12, $(\text{Nb} + \text{Ta})_2\text{O}_5$ 0,14, SiO_2 0,21, TiO_2 42,05, ThO_2 3,96, UO_2 16,45, UO_3 35,41, H_2O 0,04, п. п. п. 0,55, S 0,12, сумма 100,11. Фла 2(U, Th) $\text{O}_2 \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 14\text{TiO}_2$. Порошкограмма получена только после прокалывания в течение 1 часа при $t \sim 1000^\circ$. Минерал назван в честь известного советского петрографа и минералога В. Н. Лодочникова. Г. В.

76984. Описание вермикулита по новейшим литературным данным. Кардине, Детомб (Mise au point sur la vermiculite. D'après la bibliographie récente. Cardinet Jean, Destombes Jean-Paul), *Chronique mines outre-mer*, 1958, 26, № 260, 41—46 (франц.)
Обзор. Библ. 33 назв.

В. Красинцева

76985. Изотопный состав свинца галенитов из пегматитов Северной Карелии. Жиров К. К., Зыков С. И., Тр. 4-й сессии Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций, 1955. М., АН СССР, 1957, 258—265. Дискус., 275—287

Исследовано 7 образцов галенитов из 5 пегматитовых жил. Величины отношения изотопов $Pb^{206} : Pb^{204}$, $Pb^{207} : Pb^{204}$, $Pb^{208} : Pb^{204}$, $Pb^{207} : Pb^{206}$ соответственно равны: I (среднее по 2 образцам) 14,76; 14,96; 35,20; 1,027; II (среднее по 2 образцам) 20,40; 15,77; 39,45; 0,772; III 20,38; 15,68; 38,70; 0,772; IV 22,15; 16,35; 39,03; 0,740; V 39,56; 16,92; 38,22; 0,428. Изотопный состав Pb I («нормальный») полностью отвечает составу Pb-месторождения, возраст которого ~ 1800—1900 млн. лет. Pb остальных галенитов аномален как по величине радиогенной добавки, так и по отношению $Pb^{207} : Pb^{206}$. На основании рассмотрения изменения отношения $Pb^{207} : Pb^{206}$ в II и III в зависимости от возраста минералов, изменения данного отношения для начального момента существования минералов, изменения отношения для минералов, имеющих возраст 1800 и 1900 млн. лет, сделан вывод, что отторжение Pb не могло иметь место ранее, чем 1300 млн. назад; таким образом, гидротермальный процесс, с которым связаны галениты II и III, является галогенным. Вопрос о составе Pb IV и V сложен, так как неясно, был ли введен Pb в результате гидротермальной деятельности или местной миграции (выщелачивание из радиоактивных минералов).

Р. Хмельницкий

76986. Первые данные определения абсолютного возраста некоторых минералов Северо-Востока СССР. Матвеев В. Т., Тр. Всес. Магаданск. и-и. ин-та-I М-ва цветн. металлургии СССР, 1956, разд. 2, вып. 17, 1—13

Исследованы мусковит (I) из пегматитов полуострова Тайгонос, биотит (II) из интрузивов Большого Каньонского массива, биотит (III) из пегматитов Верхне-Сеймканского массива, биотит (IV) и ортоклаз (V) из пегматитов Лево-Омсукачского массива. Хим. состав III (в %): SiO_2 35,5, TiO_2 3,05, Al_2O_3 12,93, Fe_2O_3 3,85, FeO 18,05, MgO 14,68, MnO 0,15, K_2O 5,70, Na_2O 0,38, п. п. с. 5,70; CaO , ZiO_2 , F, S, P_2O_5 не обнаружены. Хим. состав IV (в %): SiO_2 34,59; Al_2O_3 14,0, Fe_2O_3 6,04, FeO 23,52, MgO 5,13, K_2O 8,55, Na_2O 0,50, F 2,38, H_2O —0,25, H_2O +1,75. Пределы содержания I—V (в %): K 6,22—8,22, K^{40} $(2,62-9,86) \cdot 10^{-4}$; Ag^{40} $1,24 \cdot 10^{-5}-9,35 \cdot 10^{-4}$ см²/г. Возраст по Ag-методу в млн. лет: I 1700, II 166, III 133, IV 116, V 56. Установленный возраст для III хорошо согласуется со стратиграфич. данными, значение II занижено, а значения по IV и V не дают однозначного ответа о возрасте пегматитовых образований и самого гранитного массива ввиду большого расхождения.

Р. Хмельницкий

76987. Новые определения возраста по свинцовому методу. Калп, Бейт, Джилетт (New age determinations by the lead method. Kulp J. Laurence, Bate George L., Giletti Bruno J.), *Proc. Geol. Assoc. Canada*, 1955, 7, № 2, 15—24. Discuss., 134—135 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 25432.

76988. Об определении возраста минералов. Коув (Mineraalien iän määräämisestä. Kouvo Olavi), *Geologi*, 1958, 10, № 6, 45—47 (финск.)

Популярная статья.

М. Тойкка

76989. Исследование минералов с повышенным актиний-радиевым отношением. Чердынцев В. В., Исабаев Е. А., Тр. 4-й сессии Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций, 1955. М., АН СССР, 1957, 214—221. Дискус. 275—287

Приведены предварительные данные об излучении «аномальных» минералов, обладающих избыточным содержанием As при практич. равновесии других радиоэлементов. α -Излучение исследовалось на импульсных камерах, чувствительность которых можно изменять в больших пределах с помощью амплитудного дискриминатора. Использовались три установки — одна заводского типа и две, собранные в Казахском государственном ун-те. Анализировались шлам металлургии, з-да, фракция Sn из халькопирита, осадок Mo и W (выпавший из фракции Sn) из пирита и 3 образца молибденита. Сделан вывод, что в аномальных минералах, вероятно, имеется излучение, более сильно ионизирующее, чем обычные α -частицы. Эти частицы могут оказаться близкими к тяжелым гипотетич. частицам ($A \approx 40$). См. также РЖХим, 1957, 57324.

Р. Хмельницкий

76990. Аргоновый метод определения абсолютного возраста горных пород и минералов. Пекерский М. А., Тр. Всес. Магаданск. и-и. ин-та-I М-ва цветн. металлургии СССР, 1956, разд. 2, вып. 17, 15—23

Описание метода.

Р. Хмельницкий

76991. О возможных «помехах» аргонового метода определения возраста минералов и пород. Полканов А. А., Тр. 4-й сессии Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций, 1955. М., АН СССР, 1957, 196—203. Дискус., 275—287

Рассмотрены результаты определения абс. возраста, не согласующиеся с геол. данными. Сделан вывод о необходимости дальнейших исследований для решения вопроса об «избыточном» Ag в слюдах или полевых шпатах. В частности, необходимо решить вопрос о возможности содержания «избыточного» Ag в магме и его окклюдации минералами при различных условиях охлаждения (как, напр., глубинность интрузий и быстрота остывания). Следует обратить внимание на различное содержание K и группы OH в слюдах в связи с их возрастом. В слюдах, богатых K_2O , более молодое замещение $OH \leftarrow K$ приводит к получению заниженных данных при определении возраста и, наоборот, замещение $K \leftarrow OH$ — к более завышенным данным. Автор предлагает создать спец. комиссию для разработки программы методич. работ по радиогитч., хим., физ.-хим. и физ. исследованиям минералов групп слюд и полевых шпатов, по которым производится определение возраста Ag-методом.

Р. Хмельницкий

76992. Экспресс-метод определения абсолютного возраста геологических образований по радиоактивному распаду K^{40} в Ar^{40} . Амирханов Х. И., Гурвич И. Г., Сардаров С. С., Тр. 4-й сессии Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций, 1955. М., АН СССР, 1957, 177—185. Дискус., 275—287

См. РЖХим, 1956, 12666.

76993. Разработка быстрого аргонового микрометода определения возраста минералов и изучение условий надежности его применения. Кольцова Т. В., Тр. 4-й сессии Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций, 1955. М., АН СССР, 1957, 186—195. Дискус., 275—287

Описан метод, позволяющий определять возраст минералов при использовании навесок до 5 г. Разрушение кристаллич. решетки осуществляется нагревом минералов с Са. Изучение природы Ag, выделенного из минералов, проводилось с помощью масс-спектрометра. На 2 образцах слюд проведено сравнительное определение возраста макро- и микрометодами. На 12 образцах биотита, мусковита, микроклина, апфита,

из гранитоидов из разных районов проведено сравнительное определение возраста быстрым и медленным методом. Полученные величины возраста лежат в пределах 1240—1970 и 1270—1980 млн. лет соответственно. Аг, выделенный из минералов, является в основном радиогенным. Примерь воздушного Аг совпадает приблизительно с кол-вом такового, полученного в слепых опытах ($9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$). Аг образует мол. хим. соединение с р-вом, иногда выделяющимся из слюд, что может быть причиной неправильного его определения. С помощью разработанного метода исследовано 19 образцов биотита, мусковита и других минералов Украины. Пределы содержания К 5,0—8,76%, отношения $\text{Ag}^{40} : \text{K}^{40}$ 0,0177—0,2190, возраст 272—1980 млн. лет.

Р. Хмельницкий
76994. Определение возраста по ксенотиму и уранииту из перматитовой жилы Тедино-озеро. Зыков С. И., Жиров К. К., Жирова В. В., Иванов И. Б., Тр. 4-й сессии Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций, 1955. М., АН СССР, 1957, 249—257. Дискус., 249—257

С помощью хим., колориметрич., полярографич. и масс-спектрометрич. методов исследованы неизменяемый (I) и изменяемый (II) ксенотимы, ураниит (III) и галенит (IV), одновременно присутствующие в перматитовой жиле. Содержание (в %): U I 3,25, II 3,28, III 67,4; Th I 0,50, II 0,49; Pb I 1,06, II 0,805, III 14,6; Ra I $10,8 \cdot 10^{-7}$, II $7,65 \cdot 10^{-7}$. Изотопный состав Pb^{204} , Pb^{206} , Pb^{208} соответственно: I 0,04; 100, 11,46; 6,50; II 0,09; 100; 12,18; 8,68; III 0,02; 100; 11,73; 2,08; IV 0,02; 100; 13,57; 1,87. Величина коэф. эманирования (в %) по Rn частицы 1—0,5 мм I 0,94, II 2,14; порошок I 1,48, II 3,52; по Tn частицы 1—0,5 мм I 2,12, II 7,26, порошок I 3,00, II 9,73. Определен возраст данных минералов по отношениям: $\text{Pb}^{207} : \text{Pb}^{206}$, $\text{Pb}^{206} : \text{U}^{238}$, $\text{Pb}^{207} : \text{U}^{235}$, $\text{Pb}^{208} : \text{Th}^{232}$, Pb: (U + Th). Наиболее вероятный возраст (в млн. лет): I 1835, II 1850, III 1900, IV 500—700. Возраст перматитов по ксенотиму определяется в 1850 ± 50 млн. лет. На основании вычисленного состава радиогенного Pb и содержания U в I и II и геол. данных сделан вывод о выносе значительной части U из ксенотима в процессе гидротермального его изменения. Датируются 2 гидротермальных процесса изменения минералов: древний, отвечающий возрасту ксанотима, и более молодой (500—700 млн. лет).

Р. Хмельницкий
76995. О формах нахождения свинца в урановой смолке в связи с определением абсолютного возраста минералов. Тугаринов А. И., Орлова Л. П., Зыков С. И., Чупахин М. С., Тр. 4-й сессии Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций, 1955. М., АН СССР, 1957, 204—213. Дискус., 275—287

Изучены минер. формы нахождения Pb в смолке, методы их селективного извлечения и раздельного определения изотопного состава Pb различного происхождения. Разработанными методами исследованы 2 образца смолки, предварительно минералогически тщательно изученные, с галенитом и обыкновенным Pb в разных кол-вах. В первом образце благодаря установленному изотопному составу обыкновенного Pb по галениту из того же района оказалось возможным рассчитать кол-во обыкновенного и радиогенного Pb в галените, диспергированном в смолке, и вычислить изотопный состав последнего. Распределение содержания Pb в различных типах свинца в первом образце (в %): I — самородный 4,5, II — сульфидный обыкновенный 1, III — сульфидный радиогенный 23, IV из собственно смолки 71,5. Изотопный состав: I — Pb^{204} 0,03, Pb^{206} 100, Pb^{208} 10,99, Pb^{208} 0,880. II — Pb^{204} 1, Pb^{206} 16,86, Pb^{208} 15,86, Pb^{208} 37,00. III — Pb^{206} 100, Pb^{207} 11,64. IV — Pb^{206} 100, Pb^{207} 10,98. Истинный возраст смолки $1850 \pm$

± 100 млн. лет, приблизительный возраст ее метаморфизма 250—500 млн. лет. Исследование второго образца показало, что при обработке смолки для удаления обыкновенного Pb происходит захват ($\sim 40\%$ от всей массы выщелоченного Pb) уранового Pb. Сделан вывод, что независимо от этих осложнений предложенный метод создает бесспорные возможности не только для диагностики возраста измененных и засоренных урановых минералов, но и для определения возраста их позднейшего метаморфизма. Р. Хмельницкий 76996. О некоторых вопросах теории аргонового метода определения абсолютного возраста горных пород. Амирханов Х. И., Брандт С. Б., Барницкий Е. Н. В сб.: Сохранность радиоген. аргона в горн. породах. Махачкала, 1958, 3—15

На основании литературных и эксперим. данных и более ранних работ рассмотрены следующие вопросы: 1) потери минералами радиогенного Аг, 2) критерий сохранности радиогенного Аг в них, 3) точность измерений этого метода. Снятием временных кривых выделений Аг из измельченных слюд показано, что низкотемпературные потери Аг не могут быть отнесены за счет объемной диффузии, а должны объясняться поверхностными процессами типа десорбции. Минерал условно делится на устойчивую и неустойчивую зоны. Истинное значение возраста может быть получено только по отношению $\text{Ag}^{40} : \text{K}^{40}$ устойчивой зоны. Аг можно удалить из неустойчивой зоны, подвергая ее низкотемпературному нагреву, К — травлением к-тами или замещением при повышенных т-рах и давлениях. Таким образом, полученный возраст полевого шпата 1375 млн. лет исправлен при учете потерь Аг на 1625 млн. лет. Общая погрешность определения возраста Аг-методом складывается из погрешности определения К, Аг и постоянной разветвления R. На основании проведенного расчета сделан вывод, что максимально возможное расхождение определения возраста Аг-методом на различных установках равно 15,2% при величине средней ошибки определения содержания К 3%, Аг 3% и неопределенности константы R 10,4%. Отбросив погрешность определения R как постоянную, можно получить точность 6% для молодых и 4,5% для образований 10^9 лет.

В. Лебедев
76997. Современное состояние вопроса о радиоактивных методах определения абсолютного возраста. Старик И. Е., Тр. 4-й сессии Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций, 1955. М., АН СССР, 1957, 7—13. Дискус., 73—80

Обзор. Р. Хмельницкий
76998. Итоги изучения возраста пород Украины. Семенов Н. П., Бурксер Е. С., Тр. 4-й сессии Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций, 1955. М., АН СССР, 1957, 120—140. Дискус., 171—174

На основании литературных данных и результатов работ, полученных в Институте геол. наук АН СССР с 1950 г., рассмотрены сравнительные результаты определения абс. возраста с помощью Аг-, Pb-, Ne- и Sr-методов. Проведен анализ данных по возрасту магматич. пород Украины. Возраст пород 1-й группы древнейших магматич. комплексов по Pb-методу 1850—2340 млн. лет. Возраст пород 2-й группы по Pb-методу 1750—1650 млн. лет, по определениям Аг-методом полевых шпатов 1550—1450 млн. лет. 3-я группа магматич. пород имеет возраст 1500—1350 млн. лет (Pb-метод), 4-я — 580—790 млн. лет (Pb-метод) и 760—1300 млн. лет (Аг-метод). Возраст 5-й группы 890—500 млн. лет. Наиболее молодыми среди исследованных пород являются кварцевые порфиры и гранит-порфиры, секущие нижнекаменноугольные отложения Донбасса. Возраст дайки сел. Ново-Троицкого определен по Аг-методу в 230 млн. лет. Это позволяет утверждать, что породы,

секущие каменноугольные отложения, не являются аналогами щел. пород Приазовья. Р. Хмельницкий 76999. Возраст докембрийских пород Украины. Сообщение З. Виноградов А. П., Тугаринов А. И., Федорова В. А., Зыков С. И., Геохимия, 1957, № 7, 559—565 (рез. англ.).

Проверен установленный ранее (предыдущее сообщение, РЖХим, 1958, 73572) возраст различных интрузивных комплексов Украины. Определялся абс. возраст тех же самых массивов и в ряде случаев тех же самых проб по циркону. Исследовали 14 образцов монацитов, цирконов и ортитов из разных массивов. Вычисления производили по отношениям: $Rb^{206}:U^{238}$, $Rb^{207}:U^{235}$, $Rb^{208}:Th^{232}$ и $Rb^{207}:Rb^{206}$. Сопоставление значений, полученных разными методами, с ранее установленными значениями возраста других минералов и другими методами показывает, что расчет по $Rb^{207}:U^{235}$ является самым достоверным. Циркон более других пригоден для этой цели. Можно считать окончательно доказанным возраст в 1,9—2 млрд. лет чудово-бердичевских гранитов и щел. пород Приазовья. Рапаквивы Украины, вероятно, относятся к единой тектомагматич. эпохе (беломорской), как и все остальные интрузивные комплексы, но являются более молодыми (1700 + 100 млн. лет). Р. Хмельницкий

77000. Первоочередные задачи определения абсолютного возраста интрузий Средней Азии. Щербак Д. И., Тр. 4-й сессии Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций, 1955. М., АН СССР, 1957, 14—21. Дискус., 73—80

Приведена сводка данных по абс. возрасту магматич. пород и минералов Средней Азии. Возраст (в млн. лет): каледонские породы 310—340, варисские 160—284, Алайская зона 180—218. Сделан вывод, что полученные данные для Средней Азии еще не проверены многократными повторными определениями и могут быть приняты лишь как ориентировочные. Основная задача дальнейших исследований должна быть сведена к изучению точных опорных разрезов и получению опорных цифр, по которым можно будет корректировать результаты различных сборов и различных лабораторий. Вторая задача сводится к точной датировке магматич. интрузий различных тектоно-магматич. этапов, а также к попытке прямых определений абс. возраста различных эффузивных толщ. Р. Хмельницкий

77001. Абсолютный возраст некоторых магматических комплексов по данным аргонного метода. Полевая Н. И., Тр. 4-й сессии Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций, 1955. М., АН СССР, 1957, 41—54. Дискус., 73—80

Приведены результаты определения возраста образцов, в основном взятых из Хабаровского края, южн. Приморья и частично сев. его части. Ввиду отсутствия в изученном районе проявлений нижнепалеозойского магматизма, сделано несколько определений для заведомо каледонских интрузий Тувы. Пределы возраста 40 образцов интрузивных и эффузивных пород, относящихся к верхнемеловому и палеогеновому магматизму 30—110 млн. лет (аналитич. данные не приведены). Результаты согласуются с геол. данными. Исключение составляют 2 образца: интрузия бухты Терней 210 млн. лет и Мутухинская интрузия 260. Данные интрузии несут на себе явные следы гибридызма и ассимиляции вмещающих пород. Для гранитоидов, относящихся к киммерийской эпохе магматизма (11 образцов), получены значения в интервале 130—160 млн. лет, что соответствует шкале абс. геохронологии. Для 35 образцов пород варисской эпохи пределы возраста 170—275 млн. лет. Полученные данные, за исключением одного образца, находятся в согласии с геологическими. Проведено определение 24 образцов гранитов и эффузивных пород Тувы. Возраст (в млн. лет): Тан-

нуольский комплекс 440—450, Ховахсинская интрузия 350—380, Таргалыская 330—340, нижнедевонские эффузивы Вост. Тувы 310—330, Сютхольские граниты 260—270. Для выявления синхронич. магматич. проявлений на значительно удаленных друг от друга территориях определен возраст 20 образцов из разных районов СССР. Получена хорошая сходимость значений для юрских пород, карбона и девона. Сделан вывод о применимости Аг-метода для определения абс. возраста магматич. пород палеозойского и более молодого возраста. Р. Хмельницкий

77002. Об абсолютном возрасте некоторых интрузивных образований Малого Кавказа. Абдуллаев Р. Н., Ма'рузелар. АзербССР Элмлар Акад., Докл. АН АзербССР, 1958, 14, № 3, 207—212 (рез. азерб.).

Исследованы 3 валовые пробы аплита и по одной пробе кварцевого диорита, плагiogранит-порфира, аплитового плагiogранита, аплит-пегматита и плагiogранита из гранитных интрузий с.-в. части Малого Кавказа. Пределы содержания К 1,12—5,04%, отношение $Ag^{40}:K^{40}$ 0,0064—0,0078. С помощью Аг-метода выявлены 2 возрастные группы: 1-я — 140—145 млн. лет, соответствует среднеюрскому возрасту и включает Атабек-Славянский, Тауэчайский и Гильзабарский плагiogранитовые интрузивы и 2-я — 100—120 млн. лет, соответствует нижнемеловому возрасту и включает Дашкесанский, Кедабекский, Барумский, Кабахтепский, Дашбулагский, Джагирский и Мехманский интрузивы. И. Задорожний

77003. Результаты определения абсолютного возраста некоторых магматических образований Грузии аргонным экспресс-методом. Рубинштейн М. М., Тр. 4-й сессии Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций, 1955. М., АН СССР, 1957, 151—157

Исследовались крупные перистые кристаллы мусковита (I) из пегматитовой жилы, связанной с розовыми порфировидными гранитоидами (послепалеозойские интрузивные образования Дзирулского массива), мусковит (II) из пегматитовой жилы верховьев р. Теберды, биотит (III) из пегматоидных образований толщ среднего эоцена Грузии. Хим. состав I и II (соответственно в %): SiO_2 44,12; 38,82; TiO_2 0,10; 2,21; Al_2O_3 34,32; 12,38; Fe_2O_3 1,80; 2,54; FeO 0,83; 8,77; MnO 0,06; 0,36; MgO 0,57; 20,58; CaO 0,45; 0,50; K_2O 10,51; 10,56; Na_2O 1,06; 1,01; SO_3 0,14; 0,36; P_2O_5 0,17; 0,07; п. п. 4,28; 0,55; влага 1,78; 1,10; сумма 100,12; 99,74. Неопытный анализ III (в %): K_2O 9,81; Na_2O 1,09. Возраст (в млн. лет): I 258, II 235, III 30. На основании сравнительного определения возраста по пертитизированному микроклину и мусковиту, взятым из одной пегматитовой жилы, подтвержден вывод Герлинга, что пертитизированный микроклин дает заниженную величину возраста. Определен также возраст баркевикитового аналцимового сиенита из р. Кумури (верхний эоцен) 17 млн. лет и возраст курсебского тешенита из района Кутайса 41 млн. лет. Калий в последних двух породах в основном связан с калиевым полевым шпатом, испавшим интенсивную пелитизацию и частичное замещение аналцимом и баркевикитом. Р. Хмельницкий

77004. Геологические данные о возрасте молодых изверженных пород Приморья и их сопоставление с данными определения абсолютного возраста. Фаворская М. А., Тр. 4-й сессии Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций, 1955. М., АН СССР, 1957, 34—40. Дискус., 73—80

Определен абс. возраст интрузивных пород следующих возрастных групп: верхний палеозой, юра — начало мела и палеоген. Возраст гранитов гродеевского комплекса (аналитич. данные не приведены) 230—240 млн. лет. Близкие данные получены по Rb-методу. Этот возраст соответствует концу карбона. Результат

определения возраста верхнепалеозойской интрузии оказался весьма близким к геол. данным. Для 6 интрузий мезозойской группы гранитоидов получены величины в пределах 90—140 млн. лет. Ни одна из этих цифр не может быть сравнена с геол. данными ввиду отсутствия точной датировки геол. методами. Исследовались также образцы из 5 интрузивных комплексов, приуроченных к предполагаемой зоне глубинного разлома вдоль побережья Японского моря. Определен возраст (в млн. лет): Тернейская интрузия (нормальные граниты) 210, Мутухинская интрузия (аласковитовые граниты) 260, граниты Владимирского массива 30, пегматиты в этих гранитах 40, аласковитовые граниты в близком соседстве от Владимирского массива 90, гранит из бухты Валентин 75, аплит, секущий нормальные граниты, 65, а возраст более поздних аласковитовых гранитов из того же массива 110 млн. лет. Сделан вывод, что так как данные интрузии имеют активные контакты с толщей верхнемеловых кислых эффузивов, приурочены к единой тектонич. структуре и близки между собой по составу и строению, то приведенные определения не могут во всех случаях правильно отражать истинный возраст. Р. Хмельницкий

77005. Магматические формации Саяно-Байкальской горной области и спорные вопросы их возрастных соотношений. Белов И. В., Тр. 4-й сессии Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций, 1955. М., АН СССР, 1957, 64—72. Дискус., 73—80

На основании литературных данных и данных ранних работ проведено сопоставление схем вулканизма для Саяно-Байкальской провинции. Сделан вывод, что порочные разногласия между отдельными исследованиями при определении возраста магматич. формации и генетич. связанных с ними полезных ископаемых для одной и той же геолого-петрографич. провинции происходят из-за того, что не применяются методы определения абс. возраста. Р. Хмельницкий

77006. Возраст некоторых интрузий хребта Терской-Алатау. Крылов А. Я., Барановская Н. В., Ловцюс Г. П., Дрожжин В. М., Литвина Л. А., Тр. 4-й сессии Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций, 1955. М., АН СССР, 1957, 22—23. Дискус. 73—80

Рассмотрены некоторые геохим. процессы, препятствующие правильному определению возраста по Аг-методу. С целью изучения вопроса о возможности захвата Аг из магмы исследованы граниты 1-й и 2-й каледонских фаз из сев. части центральной зоны хребта. Граниты 2-й фазы внедрились по разлому, и на контакте образовались граниты смешанного типа. Возраст обеих разновидностей оценивается 310—320 млн. лет. Возраст близки контакта для гранитов первой фазы 460, а для второй фазы 385 млн. лет (здесь и далее кол-во образцов и аналитич. данные не приводятся). Возраст (в млн. лет): сборной пробы гранитов из гранитоидов Сары-Булака 345, ксенолита кварц-полевощпатово-серицитовых роговиков 320, этих же роговиков на контакте 460, хлоритовых сланцев вмещающей толщи вдали от контакта 210. Возраст гранитов в центре герцинского гранитного штока Сары-Мойнан и вблизи контакта одинаков и равен 230 млн. лет. Авторы считают, что на основании данных предварительных исследований невозможно установить общую закономерность в одностороннем искажении отношения Аг:К. Для определения истинного возраста пород следует избегать отбора образцов из пород вблизи контактов интрузий. Исследованы также аласковитовые каледонские граниты (I), сопровождающиеся дайками гранит-порфиров (II) и кварцевых порфиров (III). Возраст (в млн. лет): массив Алабаш I 310, II 310; массив Джеты-Огуз I 315, II 315, III 355; массив кварцевых порфиров в центральном Терске

(геол. позиция не уточнена) 425. Сделан вывод, что в интрузивных кварцевых порфирах наблюдается неодинаковое завышение возраста. Более раскристаллизованные разности дают значения возраста, близкие к гранитам, а более стекловатые (быстро застывшие) — значительно завышают их. Авторами кратко рассмотрены также вопросы метасоматич. воздействия интрузий более поздних фаз на ранее образованные граниты и роль выветривания. Р. Хмельницкий

77007. Геотермическая ступень и гранитная магма. Таттл (Degré géothermique et magmas granitiques. Tuttle O. F.), Sci. terre, 1955, Numéro hors sér., 87—100. Discuss., 101—103 (франц.)

Геотермическая ступень растет с глубиной (~ 6 град/км). Согласно последним данным, плавление породы с составом гранита начинается при ~ 600° при достаточном содержании воды. Глубина, с которой начинается частичное плавление, располагается между 10 и 40 км, следуя величине геотермич. ступени. В верхней части зоны плавления нет полной гомогенизации, жидкая часть вызывает перекристаллизацию нерасплавленной части, фаза кристаллич. приходит в равновесие с жидкой. Здесь развиваются пластичность гранитных материалов, изменения сланцев, глинизация гнейсов; таким образом, частичное плавление является важным фактором в региональном метаморфизме, указывающим на связь между магматизмом и метаморфизмом. М. Яншина

77008. Краткий очерк геологического строения северо-восточной части Северо-Байкальского нагорья и сопоставление геологических данных с цифрами абсолютного возраста. Великославинский Д. А., Тр. 4-й сессии Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций, 1955. М., АН СССР, 1957, 55—63. Дискус. 73—80

Приведены результаты исследований мамской кристаллич. толщи и окружающих ее разновозрастных образований, которые по геологич. взаимоотношениям выделены в 4 комплекса. Сопоставление с данными абс. возраста проведено на основании результатов анализа 41 образца пород. Абс. возраст гранитов чуйско-витимского комплекса 550—1185 млн. лет; данные по максим. цифрам согласуются с геологическими. Величины возраста для патамского комплекса (556 и 763 млн. лет) и конкудерского комплекса (257—283 млн. лет) согласуются с геологическими. Резкое расхождение полученных значений с геол. данными наблюдаются у пород мамского комплекса. Сделан вывод, что возможно существует определенное влияние (термальное и динамич.) более молодых интрузий на породы мамского комплекса, выражающееся в получении заниженных значений абс. возраста. Потеря Аг происходила при условиях сохранения кристаллич. решеток слюд. Невозможность потерь Аг слюдами при отсутствии нарушения их кристаллич. решетки, установленная экспериментально в обычных условиях, не должна механически переноситься на геол. процессы, протекающие в течение очень длительных периодов времени. Р. Хмельницкий

77009. О возрасте магматических пород окрестностей г. Красноводска. Романова М. А., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 5, 870—873

Приведены результаты петрографич. и минералогич. изучения магматич. пород, представляющих единую эволюционную серию от более кислых к более основным разностям, или от гранитов через андезиты к габбро-диоритам. Для выяснения их возрастного положения произведено определение абс. возраста гранитов по Аг-методу. Из 2 кг пробы светло-серого среднезернистого гранита (приведен хим. состав данного гранита) выделена слюда. Содержание (в %): К 5,98,

K^{40} $7,18 \cdot 10^{-4}$; Ag $6,62 \cdot 10^{-6}$ $см^3/г$, Ag^{40} : K^{40} 9,1. Возраст 250 млн. лет. Р. Хмельницкий

77010. Основные и ультраосновные горные породы бассейна южного Буга. Усенко И. С. [Тр.] Ин-та геол. наук. АН УССР. Сер. петрогр., минералогии и геохимии, 1958, вып. 5, 144 стр., илл.

Описаны геология и петрография гипербазитов и основных пород рек Южн. Буга, Горного и Гнилого Тикичей. Выполнено 63 хим. анализа перидотитов, пироксенитов (в том числе хромшпинелиевидных), метаморфизованных ультрабазитов (амфиболитованных пироксенитов, серпентинизированных перидотитов и собственно серпентинитов), норитов, анортозитов и метабазитов (габбро-амфиболитов, биотизированных и сланцевых амфиболитов и собственно амфиболитов). Выполнены хим. анализы и определены оптич. константы четырех образцов пироксенов (из пироксенита) и роговых обманок (из амфиболита и габбро-амфиболита); для первых получены также рентгенограммы и определены спектрографич. примеси. По данным хим. анализов построены для исследованных пород вариационные диаграммы. Обсуждены вопросы генезиса. Библ. 161 назв. Г. Воробьев

77011. Гранит Бреа и связанные с ним приконтактные явления. Лаффитт (Le granite de Bréhat et ses phénomènes de contact. Laffitte P., Bull. Serv. carte géol. France, 1955, 53, № 244, 66 p., 5 pl.) (франц.)

Плато Трегоруа к сев. и с.-з. от Сен-Бриек состоит в сев. части из гранитных пород, которые к югу сменяются излившимися вулканич. сериями. Вся сев. часть подверглась прогрессивной неравномерной метаморфизации, перекристаллизации с переходом гранита в гранодиорит. По данным 10 хим. анализов изучен химизм этих переходов. М. Кофман

77012. Геология магматических комплексов Северного Кавказа и основные черты связанной с ними минерализации. Афанасьев Г. Д., Тр. Ин-та геол. руд. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1958, вып. 20, 139 стр., илл.

Описаны формации изверженных пород и их металлогения. На основании изучения ~ 100 образцов горных пород и минералов (приведены данные по K и Ag) определен абс. возраст этих формаций. Приведено 11 частных хим. анализов полиметаллич. руд, мраморов, скарнов и целестина, 6 полных хим. анализов гнейса, ортита, цинзита, карбурана и 14 радиометрич. анализов липаритовых туфов. Библ. 76 назв. Г. Воробьев

77013. Об ассоциации альбититов и натриевых аплитов с калиевыми гранитами в докембрийских и древнепалеозойских [породах] Австралии. Джоплин (On the association of albitites and soda aplites with potash granites in the Precambrian and Older Palaeozoic of Australia. Joplin Germaine A., J. and Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 1956, 90, № 2, 80—86 (англ.))

В минер. поле Клонкерри, штат Квинсленд, альбитит, альбит-сиенит и Na-аплит встречаются близ гранитного массива в виде небольших даек и отдельных скоплений. Хим. состав (в %) соответственно: SiO_2 66,13—68,39; CaO 6,60; Fe_2O_3 19,92—20,42; $20,37$; $13,04$ — $14,80$; Fe_2O_3 0,01—0,60; 0,31; 0,02—0,27; FeO 0,19—0,32; 0,67; 0,08—0,14; MgO 0,12—0,14; 1,15; 0,03—1,52; CaO 0,57—0,67; 0,41; 0,07—0,34; Na_2O 9,54—11,22; 9,94; 5,03—7,08; K_2O 0,21—1,02; 0,16; 0,12—0,36; H_2O^+ 0,07—0,45; 0,85; 0,25—0,61; H_2O^- 0,06—0,14; 0,15; 0,04—0,21; TiO_2 0,18—0,31; 1,04; 0,07—1,15; P_2O_5 следы — 0,09; 0,22; —; CO_2 0,40; следы; 0,97. Приведены гипотезы различных авторов о происхождении альбититов и Na-аплитов. Библ. 25 назв. Т. Ионас

77014. Магматические горные породы центральной части Икатского хребта и некоторые вопросы металлогении. Хренов П. М. В сб.: Материалы по изуч. производит. сил Бурят-Монг. АССР. Вып. 3. Улан-Удэ, 1957, 17—68

Все магматич. горные породы центральной части Икатского хребта (Вост. Сибирь) относятся к трем вулканич. циклам: верхнепротерозойскому; раннекаледонскому и альпийскому. Породы первого цикла представлены габбро, диоритами и гранитоидами со шпильковыми выделениями диорита. Крупные массивы этих пород оказывают сильное контактное воздействие на вмещающие первичноосадочные породы. Раннекаледонский вулканизм характеризуется сложным строением и составом интрузий, проявившихся, вероятно, в 2 фазы. К более древним относятся гранодиориты, диориты и габбро, а к более молодым — биотитовые граниты, адамеллиты и их жильные дифференциаты. В краевых частях интрузий широко проявились ассимиляционные процессы, что подтверждается петрографич. и хим. данными. К альпийскому циклу относятся верхнемезозойские дайки кислого, щел. и основного состава. Химизм всех трех магматических циклов характеризуется приведенными хим. анализами: 11 — верхнепротерозойских пород (из них один новый), 18 — палеозойских (17 новых) и 8 — альпийских (5 новых). Диаграммы хим. составов, пересчитанных по методу А. Н. Заварицкого, подчеркивают разновозрастность отдельных групп. Полуконеч. спектральные анализы 128 образцов пород и минералов (биотит и микроклин) также подтверждают это. Протерозойские породы содержат очень мало элементов-примесей, особенно металлов. В них отмечается только V, Cr, Ga, Sr и редко Nb, Ba, Ge, Cu (последний в биотите). Раннекаледонские гранитоиды характеризуются значительным содержанием Cu, Mo, Ga, In, Sn, менее Sn, Pb, Ag. Наблюдается сравнительное увеличение элементов-примесей в эндоконтактных частях интрузий, кварцево-рудных жилах, грейзенах и скарнах (Pb, Mo, Ag, Cu). Кроме того, здесь обнаруживаются элементы эманаций — F, Cl, B, P, S. В жильных породах верхнего мезозоя также присутствуют металлы, но отношение этих даек к редкометальному оруденению неясно. Наиболее перспективными в смысле рудоносности (редкометальной и полиметаллич.) являются интрузии гранитоидов раннекаледонского вулканич. цикла. В. Кудряшова

77015. К вопросу о генетической классификации хрусталеносных полостей. Токмаков П. П., Тр. Ин-та геол. руд. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 17, 46—52

Описаны различные формы хрусталеносных полостей в кварцевых жилах. В соответствии с условиями возникновения различаются: А) полости выполения (тектонические) и Б) полости растворения и перекристаллизации (тектоно-метасоматические). Полости каждой группы делятся на жильные (I) и внежильные (II). Жильные полости выполения в свою очередь делятся на: 1) первичные остаточные полости недовыполнения (в осевых частях, в лежачих или висячих боках жил, на выклинивании жил по падению и беспорядочно расположенные) и 2) вторичные наложенные (внутрижильные и околожильные — приконтактные). Приведено краткое описание всех подразделений. Отмечено, что на Алдане часто встречаются АI и БII, на Сев. Урале — АI и АII, в Казахстане БI, АI и АII.

77016. К вопросу о взаимосвязи редкоземельных пегматитов и некоторых типов рудных жил. Гинзбург А. И., Горжевский Д. И., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 6, 14—29

Формирование редкоземельных пегматитов (II) и

центральной
вопросы ме-
териалов по
СР. Вып. 3.

альной части
и т.р.; ранне-
го цикла
итогами со-
ные массивы
вое воздей-
е породы
уется сло-
онившихся,
носятся пре-
молодым
ильные диф-
широко про-
подтвер-
альскому
ки кисло-
трех магна-
нными хим.
род (из них
) и 8—ал-
тавов, пере-
одчерчивают
колич. спек-
минералов
от это. Про-
элементов
ется только
последний в
характеризу-
Ga, In, Sn,
ельное уве-
ктовых ча-
рейнзах и
есть обнару-
В. Р. С.
же присут-
к редко-
е перспек-
етальной и
тоидов ран-
Кудряшова
сификация
П. П., Тр.
минерало-
7, 46—52
сных поло-
условиями
выполнения
и переки-
Полости
и внеки-
свою оче-
ые полости
жачих или
по падению
ричные на-
ные — при-
е всех под-
встречают
Казахстане
Г. Воробьев
земельных
ил. Гипо-
АН СССР.

стов (П) и

пневмато-гидротермальных рудных жил (Ж) происходит в определенных условиях глубинности по двум самостоятельным параллельным линиям разви- тия. Приблизительно можно предполагать, что глубина формирования П 4—8 км, Ж 2,5—4,5 км. Пневмато- гидротермальные процессы протекают позже пегма- титовых и генетически часто связаны с более моло- дыми интрузивными фазами; это объясняет обычно встречающееся территориальное обособление П и Ж. П обычно связаны с нормальными микроклиновыми, биотитовыми и реже роговообманково-биотитовыми гранитами, а Ж — с мусковитовыми и аляскитовыми гранитами. Никаких переходов П в Ж не наблюдается. Несмотря на то, что редкометальные П и Ж характе- ризуются общими геохим. особенностями, обусловлен- ными связью их с единными интрузивными комплекса- ми, они существенно отличаются друг от друга по ряду отдельных элементов. П отличаются большей кон- цент-цией Li, Na, K, особенно Rb, Cs, а также ER, Y, Nb, Ta, Zr, Hf, Th. Типоморфными для Ж являются S, W, Mo, Cu и Pb. Некоторые элементы могут на- личиваться и в тех и в других образованиях: Li, Be, B, Ga, Se, Bi, Sn, As, U, Ge.

Т. Ионас
77017. Механизм образования пегматитов на западе Гренландии. Рамберг (Mécanisme de formation des pegmatites dans l'ouest du Groenland. Ram- berg H.), Sci. terre, 1955, Numéro hors sér., 125—33. Discuss., 34—36 (франц.)

77018. О палеозойских гранитах Баргузинского хреб- та. Ескин А. С., Беличенко В. Г., Докл. АН СССР, 1958, 119, № 1, 140—142

Заведомо посленижнекембрийские граниты Баргу- зинского хребта (Байкал) образуют небольшие мас- сивы, контактирующие с известковыми конгломерата- ми и песчаниками нижнего кембрия и зелеными слан- цами нандинонкой свиты протерозоя. Граниты сло- жены микроклином (~50%), кварцем (~25%), пла- гиоклазом (20%), биотитом (5%); в качестве акце- ссорных минералов встречаются ортит, апатит, циркон, пирротин. На контакте гранитов с известковыми породами отмечается полоса гибридных пород, сложенных монокл. пироксеном (~75%) и плагиоклазом (~25%) с примесью сфена, апатита и эпидота. Хим. анализ этой породы: SiO₂ 47,44, Al₂O₃ 14,00, Fe₂O₃ + FeO 8,10, MgO 9,20, CaO 14,60, Na₂O 2,92, K₂O следы. В контакте со сланцами нандинонкой свиты возникают породы типа габбро, состава: роговая обманка (30—70%) пла- гиоклаз № 35 (30—50%), рудные, биотит и эпидот. Хим. состав: SiO₂ 49,08, Al₂O₃ 16,01, Fe₂O₃ + FeO 8,58, MgO 8,10, CaO 8,20, Na₂O 3,08, K₂O 1,12. В обоих типах гибридных пород происходит значительное увеличение Ca, Mg и Fe по сравнению с гранитом. В. Кудряшова

77019. Слоистые основные ксенолиты в некоторых норвежских габбро. Карстенс (Layered basic xenoliths in some Norwegian gabbros. Carstens Harald), Beitr. Mineral. und Petrogr., 1958, 6, № 2, 139—146 (англ.)

В области развития гнейсов в Зап. Норвегии среди габбровых интрузий отмечаются резко ограниченные ксенолиты со слоистой текстурой и габброидным минер. составом. Эти ксенолиты представляют собой обломки вмещающих пород, базифицированных габ- бровой магмой. Сравнение 4 хим. анализов (из них 3 новых) гнейсов, породы из ксенолита и реакционной массы показывает, что в ксенолит были привнесены Mg, Fe и Ca, а в габбро мигрировали Si, Al и щелочи. По данным спектральных анализов, в роговообманко- во-сподусодержащих ксенолитах, по сравнению с ис-

ходными слюдяными сланцами, происходит накопле- ние (в %): TiO₂ 1,40—1,60, Fe₂O₃ 10,4—12,5, MnO 0,25—0,30, MgO 8,7—13,0.

В. Кудряшова

77020. К вопросу о мигматизации в Южной Чехии. Сук (Příspěvek k otázce migmatitace v jižní Čechách. Suk Miloš), Časop. mineral. a geol., 1958, 3, № 1, 59—63 (чешск.; рез. нем.)

Кратко описаны явления метасоматоза и мигматизации в гнейсовых породах в связи с интрузиями гранодиоритов и сиенитов.

Г. Воробьев

77021. Кукисвумчорр-Юкспорское апатит-нефелино- вое тело. Иванова Т. Н. В сб.: Вопр. геол. и ми- нералогии Кольск. полуострова. Вып. I. М.—Л., АН СССР, 1958, 25—92

Апатит-нефелиновое тело среди речисторрита Кукис- вумчорр-Юкспорского месторождения (Кольский п-ов) формировалось в 3 последовательные стадии (фазы), породы которых имеют различные текстуры и четкие секущие контакты между собой. Анализ фактич. дан- ных позволяет автору предполагать, что апатит-нефе- линовое тело образовалось из магматич. расплава, обогащенного редкими и летучими элементами (P, TR, F, H₂O) и имеющего сравнительно низкую вязкость. В пользу последнего говорят тонкое пропитывание апатит-нефелиновой магмой мелкозернистых ийолитов и весьма совершенные полосчатые текстуры. Апатит- нефелиновая магма являлась конечным продуктом дифференциации щел. магмы (но не пегматитом), давшей начало всему Хибинскому плутону.

В. Кудряшова

77022. Петрохимические особенности дайковых пор- од западного Приазовья. Слипченко (Петрохи- мічні особливості дайкових порід західного При- азов'я. Сліпченко В. А.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, 16, № 4, 157—162 (укр.; рез. русск.)

Изучены дайковые породы: диабазы, порфириты, микромонзониты, трахиандезиты, трахидацииты, грани- ты, андезиты. Собрано ~70 хим. анализов, по кото- рым дана петрохим. характеристика и построена диа- грамма химизма, позволяющая судить о генетич. связи между породами основного, среднего и кислого состава и о связи их с породами коростеньского маг- матич. комплекса. Установлено, что все дайковые по- роды характеризуются повышенным содержанием FeO и K₂O при пониженном содержании CaO и MgO. Для основных и средних пород характерно повышен- ное содержание TiO₂. Особенно отчетливо проявляется повышенная щелочность всех разновидностей по- род основного, среднего и кислого состава.

С. Тепляцкая

77023. Жилы гемеридных гранитов в области Суле- ва-Гнилец (Спишско-Гемерское рудогорье). Камен- ицкий (Gemeridné žuly oblasti Súľova-Hnilec. Kamenický Jakub), Geol. práce. SAV, 1957, № 46, 147—149 (словацк.)

Кратко описаны петрохим. особенности состава и процесса изменений (автометаморфизм, хлоритизация и бауэритизация биотита, серицитизация, щел. мета- соматоз, силификация и др.).

Г. Воробьев

77024. Гранофировые породы и огнейсованные квар- цевые метакератофиры свиты Имандра-Варзуга на Кольском полуострове. Пазюк Л. И. В сб.: Вопр. геол. и минералогии Кольск. полуострова. Вып. I. М.—Л., АН СССР, 1958, 111—125

Гранофировые породы района оз. Имандра (Коль- ский п-ов) встречаются среди метаморфич. вулканог- енной свиты Имандра-Варзуга. В этой свите особое развитие имеют наименее метаморфизованные квар- цевые метакератофиры. Они сложены кварц-алибит- биотитовой основной массой и реликтовыми вкрап- ленниками плагиоклаза и кварца (~40% породы). Среди этих пород и сподистых гнейсов отмечаются

линзы более лейкократовых разностей кварц-полевошпатового состава, переходящие в гравофировые породы. Среди альбит-микроклин-кварц-биотитовой основной массы развиты вкрапленники плагиоклаза, микроклин-пертита и кварца. Структурные особенности гравофиров обусловлены явлениями катаклаза и метасоматич. переработки кератофилов (альбитизация плагиоклаза, пертитизация калиевых полевых шпатов, биотитизация темноцветных минералов и интенсивная силицификация всей породы). Для иллюстрации приведены 4 хим. анализа гравофира, субщел. гранита и кварцевых метакератофилов. Возникновение гравофировых пород обусловлено воздействием щел.-гранитовой магмы и ее производных на породы метаморфизованной свиты, в частности кератофиры.

В. Кудряшова

77025. Гранитизация древних толщ Нечеро-Жуинского района. (Байкало-Патомское нагорье). Кузнецова Ф. В., Изв. Сибирск. отд. АН СССР, 1958, № 1, 24—32

Метаморфические породы фации гранитизации (Г) среди пород, слагающих Нечеро-Жуинский район (Байкало-Патомское нагорье), имеют широкое распространение. Г рассматривается как процесс превращения контактовых пород в граниты и включает процессы мигматизации, фельдшпатизации и палингенеза. Г в данном районе протекала избирательно и захватывала только те породы, первичный хим. состав которых приближался к составу гранита. Таковыми породами являлись биотитовые плагиогнейсы. В пределах фации Г выделяются зоны: полосчатых мигматитов, очковых мигматитов, крупнозернистых массивных мигматитов и метасоматич. гранитов. Процесс Г приводил к изменению минералогич. и хим. состава первичных биотитовых плагиогнейсов. Первое выражалось в появлении К-полевого шпата и в уменьшении кол-ва плагиоклаза и биотита. Изменение хим. состава (на примере 5 хим. анализов) приводило к исчезновению существовавшей разницы в химизме гнейсов и среднего гранита. Процессы Г протекали в меняющихся тектонич. условиях до появления интрузивных гранитов.

В. Кудряшова

77026. О хризотил-асбесте в ультраосновных породах печенги. Горбунов Г. И., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1958, 87, № 2, 237—240

Густая сеть хризотил-асбестовых жил прослеживается в массиве серпентинитов на границе между третьим и четвертым покровами печенгской свиты. Хим. состав хризотил-асбеста (в %): SiO_2 42,01, TiO_2 0,08, Al_2O_3 1,20, Fe_2O_3 2,25, FeO 1,56, MnO 0,06, MgO 8,21, Na_2O 0,05, $\text{H}_2\text{O}+$ 12,87, $\text{H}_2\text{O}-$ 1,44, CO_2 0,17, NiO 0,04, сумма 99,94; Cu и K_2O не обнаружены. Длина волокон 0,5—0,8 см, реже 1—2 см.

Г. Воробьев

77027. Петрохимия Ардарского ореола. Питчер, Синха (The petrochemistry on the Ardara aureole. Pitcher Wallace Spencer, Sinha Ram Chandra), Quart. J. Geol. Soc. London, 1957, (1958), 113, № 3, 393—408. Discuss., 408 (англ.)

Гранодиоритовый диапировый плутон Ардара (с-з Ирландия) непосредственно окружен горизонтом пелитовых сланцев. Тщательное опробывание сланцев в контактовом ореоле и вне его позволяют установить зависимость хим. состава сланцев от влияния плутона. Было сделано ~ 50 экспрессных спектрофотометрич. анализов по разрезам вкострости простиранию горизонта сланцев вне и внутри контактового ореола. Сравнение вариаций хим. состава первичных и метаморфизованных разностей сланцев показывает, что контактовый метаморфизм изохимичен (однороден). Только вблизи самой границы плутона отмечается слабое увеличение содержания щелочей и значительное уменьшение воды. Изменение хим. состава отражается на модаль-

ных составах пород. Очень важным является появление новообразования мусковита и прогрессивное изменение состава биотита. Последний в контакте более железистый и титанистый, а во внешней части ореола — более магнезиальный (приведено 4 анализа); соответственно меняются его оптич. свойства.

В. Кудряшова

77028. Исследования титаносодержащих железорудных отложений. Часть I. Габбро и связанные с ними титаносодержащие железные руды в гнейсах Западной Норвегии. Часть II. Габбро, апартозиты и связанные с ними титаносодержащие руды. Флакстад в Лофотенах, Северная Норвегия. Карстене (Investigations of titaniferous iron ore deposits. Part I. Gabbros and associated titaniferous iron ore in the West-Norwegian gneisses. Part II. Gabbro, anorthositic, and titaniferous iron ore on flakstadøy in Lofoten, northern Norway. Carstens Harald. Kgl. norske vid. selskabs. skr., 1957, № 3, 67 pp., № 4, 24 pp., ill.) (англ.)

I. В области развития гнейсов Зап. Норвегии титаносодержащие железные руды приурочиваются к небольшим габбровым интрузиям. Породы разделяются на 3 группы: тонкозернистые оливиновые, средние и крупнозернистые гиперстен-оливиновые и безоливиновые габбро. 2 последние группы иногда обогащены Fe-рудами и постепенно переходят в скопления титаномагнетитов. В таких породах отмечается характерная трахитоидная структура. Для всего комплекса пород приводится 17 хим. анализов и 56 колич. спектральных анализов магнетитов из различных типов пород. Последние дают следующие пределы (в %): Ti 0,09—15,0, V 0,03—0,90, Cr 0,001—1,70, Mn 0,004—0,36, Co 0,01—0,04, Ni 0,006—0,09. В железорудных габбро отмечаются интересные особенности и реакционные взаимоотношения между плагиоклазом, оливином, пироксеном, роговой обманкой и рудными минералами (в качестве иллюстрации приведены неполные хим. анализы 2 магнетитов и 2 плагиоклазов и 2 роговых обманок). Полевые наблюдения, минералогия и хим. данные показывают, что железорудные габбро представляют собой продукт дифференциации путем фракционной кристаллизации на месте становления интрузии.

II. В Сев. Норвегии титаносодержащие Fe-руды связаны с огромными интрузиями слоистых габбро. Нижняя часть интрузий сложена ритмично переслаивающимися тонкозернистыми габбро и магнетит-пироксенитами. В последних отмечается резкое преобладание пироксена и магнетита за счет уменьшения плагиоклаза. Выше эти тонкослоистые породы сменяются магнетитовыми габбро. Верхняя часть интрузий сложена порфиритовыми габбро с большим вкраплением плагиоклаза. Эти вкрапленники содержат (по данным 2 анализов, в %): Na_2O 4,84—5,00 и K_2O 0,64, т. е. состав плагиоклаза $\text{An}_{54}\text{Ab}_{46}\text{Or}_4$. Порфиритовые габбро постепенно кверху переходят в анортозиты за счет уменьшения кол-ва темноцветных минералов. Fe-руды в этих интрузиях концентрируются в магнетит-пироксеновых прослоях и в анортозитах в виде неправильных участков, лент и т. д. 13 колич. спектральных анализов титаномагнетитов из этих пород дают содержание (в %): TiO_2 1,8—9,5, V 0,16—46, Cr 0,003—0,43, Mn 0,05—0,15, Co 0,008—0,030, Ni 0,008—0,038. Формирование титаномагнетитовых руд происходило дважды в течение дифференциации габбровой магмы. Первый этап относится к средней стадии кристаллизации магмы, когда аккумуляровались Fe-руды в нижних частях интрузии. Второй этап относится к вынуждению остаточных расплавов, обогащенных Fe, TiO_2 и P_2O_5 .

В. Кудряшова

77029. Количественное определение аксессуарных минералов гранитоидов в больших шлифах. Ставров О. Д., Сорокина М. И., Разведка и охрана недр, 1958, № 4, 8—14.

77030. К минералогии бериллоносных пегматитов центральной части Восточного Памира. Проскур-ко А. И., Докл. АН ТаджССР, 1957, вып. 22, 13—17. Кратко сообщается о проведенных геолого-петро-графич. исследованиях турмалиносодержащих, полево-шпатово-кварцево-слюдистых и амазонитово-кварцево-берилловых пегматитов. Определены простейшие физ. свойства и получена рентгенограмма берилла. Резуль-таты полуколич. спектрального анализа: Si, Al, Ca, Fe и Be — много, Mg и Na ~ 1%, Sc ~ 0,1%, Zn, Ga, Mn и Ti 0,01%, Cu и Ba ~ 0,001%. Г. Воробьев

77031. О минералогии минералитовых пустот Коро-стенского плутона. Гаврусевич Б. А., Минера-лог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1957, № 11, 95—101.

Изучены минералогия и петрография пустот в мел-козернистом микропегматитовом граните. Пустоты имеют следующее строение: боковые стенки, писме-ные структуры пегматитового типа и зоны свободной роста кристаллов. Размер их от долей см до несколь-ких дм. По минералогич. составу они разделяются на: 1) кварцевые, 2) кварц-хлоритовые, 3) кварц-калиево-полевошпатовые, 4) кварц-альбитовые и 5) калиево-полевошпатовые. Генетич. процесс включает 2 этапа: высокотемпературный (~600°) — образование пис-менных структур, и гидротермальный (410—100°) — образование свободных кристаллов. Изучение т-ры томогенезации хлоритов относит их образование к интервалу 100—130°. Приведены 3 хим. анализа: круп-нозернистого гранита, микропегматитового гранита и хлорита. Г. Воробьев

77032. Десилицированные пегматиты Западной Мо-равии. I. Драгонин близ Тишнова. Черный (Zá-rahonavské desilikované pegmatity. I. Drahonín u Tišnova. Černý Petr), Práce Brněnské základ. CSAV, 1958, 30, № 5, 161—202 (чешск.; рез. русск., англ.)

Жилы исследованных пегматитов приурочены к по-лосе ультраосновных пород, представленных двумя типами: аподунитовым и апогарцбургитовым змееви-кам; первый полностью серпентинизирован, второй содержит участки свежего гарцбургита. В середине массива пегматитовых жил находится большое тело кварцевого олигокласта, в котором наблюдается сле-дующий порядок выделения минералов: циркон, апа-тит, биотит, турмалин, олигоклаз, кварц, серицит (вер-микулит, сагениит), хлорит. Расположенные вокруг него жилы плагиокласта имеют следующее строение: I — в аподунитовом серпентините — 1) зона антофи-лит с хромовой шпинелью, гидробиотитом, редко ак-тинолитом, иногда тальком; 2) хлорит (± вермику-лит), вермикулит, биотит (± вермикулит, синий тур-малин); 3) зона олигоклаз-андезина (± биотит, зеле-ный турмалин, корунд, скаполит, серицит, цоизит, хлорит, каолинит); II — в апогарцбургитовом серпен-тините — 1) антофиллит (± тальк), актинолит; 2) хло-рит (± вермикулит), вермикулит, биотит (± вермику-лит, синий турмалин); 3) олигоклаз-андезин (± био-тит, зеленый турмалин, корунд, скаполит, серицит, цоизит, хлорит, каолинит); III — в аподунитовом сер-пентините — 1) антофиллит (± тальк); 2) актинолит (± биотит); 3) олигоклаз (± зеленый турмалин, се-рицит, цоизит). Произведены полуколич. спектраль-ные анализы: хромита, аподунитового и апогарцбур-гитового серпентинитов, полевых шпатов, биотита, разноцветных турмалинов, апатита, актинолита, инди-голита, корунда и сапфира, хромовой шпинели, про-дуктов изменения плагиоклаза — скаполита и серици-

та, продуктов изменения биотита — вермикулита и хлорита, продуктов изменения и замещения шпине-ли — магнетита, гидробиотита и антофиллита. Опре-делены оптич. константы минералов. Построены мигра-ционные схемы хим. элементов по отдельным типам пород. Установлено, что наиболее подвижным в про-цессе десиликации являлся Si, в меньшей степени — K, Li, Al; почти неподвижными оставались Ca и Na. В ходе гидротермального процесса отмечена роль K, Li, Cl, F, CO₂, H₂O и O₂. Во всех минералах посто-янно присутствуют элементы основных пород — V, Co, Ni и Cr, полиметаллы и редкие элементы — Ga, Ge и In. Г. Воробьев

77033. Ловчорритсодержащие жилы восточной части горы Эвесслогорр в Хибинах. Галахов А. В. В сб.: Вопр. геол. и минералогии Кольск. полу-острова. Вып. I. М.—Л., АН СССР, 1958, 165—180.

Ловчорритсодержащие пегматитовые жилы приуро-чены к толще слоисто-залегающих нефелиновых сие-нитов рихторитового комплекса. Ловчоррит концент-рируется преимущественно в более мелкозернистых лейкократовых альбитизированных частях жил. Он образует неправильные выделения или прожилки и сопорвывается авдиалитом, апатитом и нефелином. Оптически минерал очень изменчив. Хим. состав (в %): SiO₂ 30,09, TiO₂ 9,39, ThO₂ 1,24, CeO₂ 5,45, (La, Di)₂O₃ 7,07, ΣY₂O₃ 1,77, (Nb, Ta)₂O₅ 2,08, Al₂O₃ 2,16, Fe₂O₃ 0,12, CaO 25,87, SrO 3,80, MgO 0,22, U₃O₈ 0,32, K₂O 0,12, Na₂O 6,98, F₂ 6,10, H₂O — 0,16; сумма (с поправкой O = F₂) 100,37; уд. в. 3,28. Содержание ΣTR₂O₃, ThO₂ и U₃O₈ по трем пробам (5 определений) колеблется соответственно в пределах 14,77—18,93; 1,28—0,65; 0,19—0,32. Спектральные анализы, кроме того, обна-руживают следы Mn, Ba, Pb и Zr. При выветривании ловчоррит покрывается корочкой вудьяврита; при этом в присутствии зерен халькопирита образуется медистая разность. Последняя имеет ярко-зеленый, наумрудный цвет, заметное содержание Cu и пони-женный показатель преломления; качеств. спектраль-ные анализы фиксируют усиление линий Cu и ослаб-ление Ca и Sr. Толща рихторитов с залегающими в них жилами ловчорритсодержащих пегматитов имеет максим. активность на радиометрич. профиле месторождения. В. Кудряшова

77034. Присутствие редкого минерала в пегматитах Жерминал, округ Назарену, штат Минас — Жераис [Бразилия]. Гимаранис (Ocorrência de um mineral raro no pegmatito de Germinal, distrito de Nazareno, Minas Gerais. Guimarães Djalma), Rev. Escola minas, 1957, 21, № 2, 76 (порт.)

Спектрографическим путем в названных пегмати-тах обнаружено присутствие Be. При минералогич. исследовании концентрата, содержащего кварц, спо-дунен, мусковит, касситерит, танталит, гранат и джалмант, выделен носитель Be — белый минерал, пластинчатой структуры, отождествленный с бититом, хотя точный хим. состав его еще не установлен. Определены оптич. простейшие физ. свойства и оптич. константы. В. Щекин

77035. Стибиотанталит из пегматитовой жилы на севере Кольского полуострова. Соседко А. Ф., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 5, 1025—1026.

Стибиотанталит (I) обнаружен в зоне пегматито-вой жилы, сложенной клеветландитом, Li-слюдой, спо-дуненом, кварцем, поллцитом, монтебразитом, Cs-бе-риллом, турмалином, симпсонитом, эвкрититом, петалитом и другими минералами. Хим. состав I (в %): SiO₂ 2,22, TiO₂ 0,03, Al₂O₃ 0,92, Fe₂O₃ 0,12, MgO 0,12, CaO 5,72, Na₂O 1,30, K₂O 0,50, MnO 0,17, Ta₂O₅ 60,10, Nb₂O₅ 2,50, SnO₂ 0,32, Sb₂O₃ 23,35, Bi₂O₃ 0,42, H₂O — 0,20, H₂O + 0,71, сумма 98,70. Пересчет на минерало-гич. состав (в %): I 51,58, микролит 39,08, симпсонит

4,25, альбит 3,28. Состав чистого I (в %): Sb_2O_3 45,22, BeO 0,81, Ta_2O_5 51,92, Nb_2O_5 2,05. Определены простейшие физ. свойства и оптич. константы. Г. Воробьев 77036. Фосфаты пегматитов и связанные с ними проблемы. Фишер (Pegmatite phosphates and their problems. Fisher D. Jerome), Amer. Mineralogist, 1958, 43, № 3—4, 181—207 (англ.)

Суммированы на основе изоморфизма некоторые данные о фосфатах пегматитов, составляющих ~ 70 минер. видов. Все эти минералы делятся на 4 группы по их генезису: первичные, поздние, гипергенные, отмечаемые только в пегматитах, и гипергенные, отмечаемые вне пегматитов. По кристаллич. структуре фосфаты аналогичны силкатам. Возможно существование островных, групповых, кольцевых, цепочечных фосфатов; но в природе обычно встречаются только ортофосфаты (островная структура), остальные являются нестабильными и быстро переходят в ортофосфаты. В заключение приведены результаты рентгеноструктурных исследований фосфатов. В. Кудряшова

77037. Геологические особенности пегматитов Волыни, их морфология и внутреннее строение. Чернышкова Л. П., Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минералов. сырья, 1957, 1, № 1, 11—24

Пегматиты Волыни пространственно и генетически связаны с интрузивными породами Коростенского плутона, расположенного в с.-з. части Украинского щита. Они представляют последнюю стадию формирования порфировидных гранитов типа рапакиви, сопровождающуюся ассимиляцией ранее образованных кислых пород. По морфологич. признакам и характеру залегания пегматиты делятся на 3 группы: 1) шпировые, с занорышами или камерами, заполненными крупными кристаллами минералов (содержат элементы — F, Li, Be, Si, K, Na, а также Nb, Ta, Ga, Rb, Sr, Cs, Ti, Sn, Cl и др.); 2) внутриконтактные (межформационные), образующиеся на контакте кислых и основных пород (повышена роль тяжелых металлов — Ti, Fe); 3) жильные с пегматитово-графич. и блоковой текстурой. Промышленно ценные шпировые пегматиты являются отчетливо выраженными дифференцированными образованиями с резким зональным строением. Выделяется следующий ряд зон от вмещающих пород к центру камеры: графич., перматогидная, блоковая, зона замещения и зона свободного роста кристаллов. Этот тип пегматитов является новым 5-м типом в дополнение к классификации пегматитов К. А. Власова (Докл. АН СССР, 1946, 53, № 9). См. также РЖХим, 1958, 14048.

В. Кудряшова

77038. О соотношении свинца и цинка в полиметаллических месторождениях. Гурулев С. А., Изв. Сибирск. отд. АН СССР, 1958, № 2, 29—32

Намаминское полиметаллич. месторождение (с.-з. Забайкалье) состоит из двух структурных ярусов: нижний сложен верхнепротерозойскими метаморфич. сланцами, известняками, гнейсами, гранитами; верхний — карбонатной свитой нижнего кембрия. Руды нижнего яруса состоят из сидерита, кварца, барита, галенита, сфалерита, блеклых руд, халькопирита, пирита. В верхнем ярусе главным жильным минералом является барит, кроме указанных рудных минералов здесь присутствуют смитсонит, англезит, церуссит, сурик, халькозин, лимонит. В рудах нижнего яруса $Pb > Zn$ в 3—20 раз (2 хим. анализа), верхнего $Zn > Pb$ в 2—3 раза (4 хим. анализа), причем первичное содержание Zn в рудах верхнего яруса значительно выше, так как процесс окисления способствует более интенсивному выносу Zn по сравнению с Pb. Распределение Zn не зависело от содержания $[SO_4]^{2-}$ в гидротермальных р-рах. Предполагавшаяся

Бетехтиним (РЖХим, 1956, 42965) зависимость отложения из р-ров Zn от глубины формирования месторождения и режима кислого в р-рах на данном месторождении не имеет места. Появление в гидротермальных р-рах $[SO_4]^{2-}$ нельзя связывать с влиянием вадозных вод. Парагенетич. родство барита с галенитом, а не со сфалеритом, объясняется близостью Rl Ba и Pb в отличие от Zn.

И. Ликова 77039. К геохимии рудных жил в Старых Вожицах и Таборе. Пачес (Příspevek k chemismu rudních žil ze Staré Vožice u Tábora. Pačes Tomáš), Casop. mineral. a geol., 1958, 3, № 1, 43—48 (чешск.; рез. англ.)

Приведены результаты спектральных анализов 13 образцов гидротермальных минералов: сфалерит: очень много Zn, много Cd, много — следы Sb, Si и Ag, мало Fe, мало — следы As, Sn и Cu, следы Ga, Ge, Hg, Mg, до следов Mn, Ca, Al и In; галенит: очень много Pb, много — мало Si, Ag, Fe и Zn, много — следы Cu и Cd, мало Sb, мало — следы Ca и As, следы Mg, до следов Bi, Cr, Mn, Ti, Sr, Ge и Sn; тетраэдрит: очень много Ag и Cu, много Sb, Fe, Zn и Si, много — мало As, много — следы Cd, мало — следы Pb, Al и Mg, следы Ca, Hg, Mn и Ti, до следов Ge. Обсуждаются условия образования жил в связи с нахождением некоторых микроэлементов. Г. Воробьев

77040. Рудные минералы полиметаллического месторождения Накпай. (Алмалыкский район). Исмаилов М. И., Тр. аспирантов Среднеаз. ун-та, 1958, вып. 5, 31—41

Рудные тела приурочены к зонам дробления, хлоритизации и окварцевания в сиенит-диоритах и реже в скарнах и серпентинизированных известняках. Гипогенные минералы: галенит, халькопирит, сфалерит, пирит, блеклая руда и самородное серебро, содержащее самородное золото. Гипергенные минералы: церуссит, халькозин, борнит, ковеллин, малахит, миметизит, азурит, реже каламин, англезит и в единичных зернах смитсонит. Описаны основные из этих минералов, приведены данные по содержанию Ag и Au в 12 пробах из различных горных выработок и средние значения 90 качеств. спектральных анализов галенитов и пиритов. Обсуждены условия генезиса руд. Г. Воробьев

77041. К минералогии гипогенных руд северной рудной зоны Алтын-Топкана. Сквадская Л. В., Тр. аспирантов Среднеаз. ун-та, 1958, вып. 5, 75—96

В северной части гряды среднепалеозойских известняков находятся кругопадающие скарново-рудные тела грубчатой и линзовидной формы. Автором описано 44 минерала Pb, Zn, S, Cu, Fe, Ag; Sb и As, из которых 19 минералов установлены им впервые. Описаны текстуры, структуры и генетич. типы руд, построена схема последовательного выделения минералов и обсуждены вопросы их генезиса и парагенезиса. Г. Воробьев

77042. Урансодержащий пирохлор в Тапира, муниципий Сакраменто, штат Минас-Жерайс. Родригес-Бранку (Pirocloro uranífero em Tapira, município de Sacramento, M. G. Rodrigues Branco José Jaime), Anais Acad. brasil. cienc., 1956, 28, № 3, 285—293 (порт.)

См. РЖХим, 1958, 39227.

77043. Амфиболит из Дойра-Чата (Дерча), Сатерленд [Шотландия]. Франсис (The amphibolite of Doir'a Chatha (Durcha), Sutherland. Francis G. H.), Geol. Mag., 1958, 95, № 1, 25—40 (англ.)

Амфиболит состоит из чередующихся черных рогово-обманковых пород и тонких прослоев кварц-полевошпатового материала (мигматизация), постепенно переходящих в псаммитовые сланцы. Вся серия имеет

мощность нескольких метров. Кроме того, отмечаются секущие жилы кварца и полевого шпата, а также участки прорастания темных и светлых компонентов (так называемых аптианитов). Хим. состав амфиболита (в %): SiO_2 49,1, TiO_2 1,9, Al_2O_3 11,8, Fe_2O_3 4,6, FeO 9,6, MnO 0,2, MgO 6,9, CaO 9,4, Na_2O 2,9, K_2O 1,5, H_2O^+ 2,1, P_2O_5 0,1, CO_2 , Cr_2O_3 , S следы, сумма 100,1. Спектроскопич. состав (в %): Ga $2 \cdot 10^{-3}$, Cr $4,5 \cdot 10^{-3}$, V $2 \cdot 10^{-2}$, Li $1 \cdot 10^{-3}$, Ni $1 \cdot 10^{-2}$, Co $4,5 \cdot 10^{-3}$, Z $1 \cdot 10^{-2}$, Y $1,5 \cdot 10^{-3}$, Sr $3 \cdot 10^{-2}$, Ba $2,2 \cdot 10^{-2}$, Rb $6,5 \cdot 10^{-3}$.

В. Кудряшова

77044. О метакolloидных выделениях арсенидов в Качарском месторождении. Дымкин А. М., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 2, 269—271

Качарское месторождение по условиям образования и составу относится к скаполитовому подтипу контактно-метасоматич. железнорудных месторождений. Главным минералом — магнетит, в меньшем кол-ве присутствуют гематит и продукт окисления магнетита — пирит. Кроме того, в рудах обнаружены: пирит, халькопирит, борнит, галенит, сфалерит, скаполит, пироксен, гранат, а также мышьяковистые минералы — шмальтин и скуттерудит. Образование сульфидов относится к более поздней (гидротермальной) фазе рудного процесса. Арсениды приурочены к зоне гидротермально измененных известняков, частично замещенных магнетитом. Шмальтин представлен двумя генерациями. Скуттерудит образует либо самостоятельные прожилки в шмальтине I, либо прожилки совместно со шмальтином II и кальцитом. Морфология, изучение в шлифах показывает их колл. происхождение.

Г. Воробьев

77045. О палыгорските из окрестностей Коростеня. Пискорская Е. К. (Про палыгорскіт з околиць м. Коростеня. Пісکورська О. К.), Доповіді АН УРСР, 1958, № 1, 76—80 (укр.; рез. русск., англ.)

На левом берегу р. Ужа палыгорскит образует жилы по трещинам в граните. Хим. состав (в %): SiO_2 53,58, TiO_2 0,02, Al_2O_3 12,80, Fe_2O_3 8,80, FeO следы, MgO 6,67, CaO 0,42, K_2O 0,63, H_2O^+ 9,80, H_2O^- 6,72, CO_2 1,70. Кристаллохим. ф-ла: $\text{K}_{0,06}\text{Mg}_{0,61}\text{Fe}_{0,46}\text{Al}_{1,12}(\text{OH})_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3,1 \text{H}_2\text{O}$. Получены кривые нагревания и обезвоживания. Предполагается, что палыгорскит образовался при взаимодействии циркулирующих магнезиальных р-ров (из основных пород) с каолином — продуктом выветривания полевых шпатов гранита. Г. В.

77046. Присутствие палыгорскита в районе Тагу-Апре (Западная Экваториальная Африка). Кайер, Р. (Sur la présence de palygorskite dans la région de Taguenout-Hagueret (A. O. E.). Caillière Simonne, Rouaix Serge), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 9, 1442—1444 (франц.)

Описан палыгорскит в линзовидном пласте серии континентальных осадочных пород мелового возраста. Хим. состав по двум анализам (в %): SiO_2 52,0; 46,6; Al_2O_3 17,5; 21,0; Fe_2O_3 1,6; 6,0; CaO 1,4; 1,3; MgO 7,0; 7,0; H_2O 20,5; 17,7; сумма 100,0; 99,6. Получены рентгенограммы и дифференциальная термич. кривая. Небольшое кол-во растворимых солей, особенно CaSO_4 , свидетельствует о том, что минерал образуется в озерной среде, не сообщаемой с морем. М. Кофман

77047. Физиографическое изучение залежей полиметаллических сульфидов в Жемене. Янович, Джушкэ, Стиопол, Мынзэрау (Studiul fiziografic al zăcămintului de sulfuri polimetale de la Gemene. Iancovici V., Giuşcă D., Stîopol V., Mînzăraşu L.), An. Univ. «C. I. Parhon». Ser. ştiinţ. natur., 1957, № 16, 153—160 (рум.; рез. русск., франц.)

Месторождение находится в серицито-хлоритовых сланцах и считается эпигенетическим. Микроскопич. изучение руд показало наличие в них следующих

минералов: пирита, арсенопирита, сфалерита, халькопирита, тетраэдрита, бурнонита, галенита; жильных — кварца и барита; вторичных — лимонита, азурита, перуссита и англеизита. Приведены микрофотографии аншлифов.

Г. Воробьев

77048. Парагенезис фторапатит-сидеритовых жил в Едлове Костоланы, округ Злата Моравия. Полак (Zláňá fluór-apatit-sideritová paragenéza z Jedlových Kostolán, okres Zlaté Moravce. Polák Stanislav), Geol. práce. SAV. Zprávy, 1957, № 11, 76—88 (словацк., рез. англ.)

Приведены результаты изучения хим. и минералогич. состава сидеритовых жил. Содержание некоторых элементов в этих сидеритах (в %): Fe 10,69—34,79, Mn 0,82—2,91, SiO_2 7,72—42,94, P 0,33—4,78, Cu до 0,18. На участках, где обнаружены максим. содержания P, 25% всей массы жилы составляет розовый фторапатит. Последовательность минералообразования: сидерит-кварц, фторапатит, доломит, кварц-сульфиды (халькопирит, тетраэдрит), турмалин. В верхней, окисленной части жил встречаются воды. фосфаты Fe и Al (эвансит, варисцит, виванит). Стадии минералообразования показывают, что жилы генетически связаны с гранитоидными массивами гор. Трибач. По своим парагенетич. признакам жилы этого района близки к рудоносным жилам Словакии и Зап. Карпат.

Г. Волков

77049. Теоретическая и практическая проблема образования бентонита. Швиете (Theoretische und praktische Probleme der Bentonitforschung. Schwiete Hans-Ernst), Giesserei, 1957, 44, № 7, 165—174 (нем.)

77050. Месторождения антимонита — Гельцмановце. Улегла (Ložisko antimonitu — Helcmanovce. Ulehla Lubor), Geol. práce. SAV, 1957, № 46, 140—143 (словацк.)

Кратко описана геология Sb-рудника с планом и профилем рудного тела и горных выработок. Порядок выделения минералов: период I — кварц, арсенопирит, пирротин, сфалерит (тектонич. подвижка); период II — кварц, пирит, сфалерит, карбонаты Ca, Mg и Fe, кварц, антимонит, халькопирит и кальцит. Приведены хим. и полуквалит. спектральный анализы руды.

Г. Воробьев

77051. Сера и целестин из Тарнобжега и Шидлова. Лашкевич (Siarka i celestyn z Tarnobrzega i Szydłowa. Łaszkiewicz Antoni), Arch. mineralog., 1957, 20, № 1-2, 95—120 (польск.; рез. русск., англ.)

Описаны самородная сера, целестин и кальцит из буровых скважин в районе к ю.-в. от Келецко-Сандомирского кража. Материнской породой является гипс верхнетортонского возраста, местами переходящий в известняк. В процессе хим. восстановления гипса под действием бактерий и органич. в-в образовалась самородная сера, сопровождаемая кальцитом, целестин и иногда баритом. Отсутствие арагонита считается признаком того, что залежи образовались при t -рах $< 29^\circ$. Целестин образовался за счет сернокислого стронция, присутствовавшего в гипсе. Измерены кристаллы названных минералов.

А. Егоркин

77052. Месторождение кристаллического магнезита северо-западнее Кошиц (Банков). Тяпак (Ložisko krystalického magnezitu severozápadne od Košíc (Bankov). Tápák Milan), Geol. práce. SAV, 1957 № 46, 133—135 (словацк.)

Кратко описана геология магнезитов метасоматич. типа, связанных с гидротермальным процессом в метаморфизованных отложениях карбона. Приведен 1 хим. анализ магнезита.

Г. Воробьев

77053. Определение степени окисления урана в апатитовых и фосфоритовых образованиях. Кларк,

Олтшулер (Determination of the oxidation state of uranium in apatite and phosphorite deposits. Clarke Roy S., Jr, Altschuler Zalman S.), Geochim. et cosmochim. acta, 1958, 13, № 2-3, 127—142 (англ.)

Геологические и минералогич. факты показывают, что U присутствует в апатитах в 4-валентной форме, замещающей Са в структуре минерала. Эксперим. и хим. определения подтвердили присутствие U^{4+} в апатите. U^{4+} определялся следующим методом: карбонат-фтор-apatит растворялся в ортофосфорной к-те при 5° , а фторапатит — в холодной HCl ($\sim 5^\circ$), содержащей 1,5 г солянокислого гидроксилamina на 100 мл; U^{4+} осаждался кушфеном с использованием Ti в качестве носителя. В осадке U отделялся этилацетатной экстракцией и определялся флуориметрически. Анализировались образцы из Флориды, Марокко, Мексики, Калифорнии, Нью-Йорка, Колорадо и Монтаны. Результаты исследований показывают, что фактически все апатиты морского и интрузивного происхождения содержат U^{4+} . Первые из геологически молодых неизмененных пород имеют высокий процент U^{4+} (60—90% от всего U). Окисление в процессе выветривания приводит к образованию U^{6+} . Содержание U^{4+} в апатитах интрузивного происхождения варьирует от 10 до 66%.

И. Липова
77054. О гипогенном борните Дастакертского месторождения. Пиджиян Г. О., Айканян С. Р. Гитутюн-Академия наук АССР. Геологическая серия, Изв. АН АрмССР. Сер. геол. и геогр. н., 1957, 10, № 5—6, 81—83 (рез. арм.). Описаны наблюдаемые под микроскопом тесные сростания борнита с халькопиритом, пиритом и молибденитом. Предполагается, что борнит образовался в ходе гидротермального процесса после этих минералов по р-ции $3CuFeS_2 + 2Cu - 2Fe - 2S = Cu_2FeS_4$. С образованием пирита начали привноситься значительные кол-ва Cu, диффундирующей через грани его кристаллов и перерабатывающей в-во внутренней части в халькопирит; в дальнейшем при локальном обогащении Cu халькопирит был замещен борнитом.

Г. Воробьев
77055. О люблините Средней Азии. Кантор М. З., Тр. АН ТаджССР, 1957, 77, 299—307 (рез. тадж.).

Люблинит (волокнистая разновидность кальцита) обнаружен в виде прожилков в карбонатно-флогопитовых породах полиметаллич. месторождения Северного Таджикистана. Р-н сложен известняками верхнего девона — нижнего карбона, ранневарисскими и поздневарисскими малыми интрузиями и скарнами. Ассоциирующиеся с люблинитом минералы: флогопит, доломит, кальцит, хлорит. Результаты частного хим. анализа (в %): CaO 54,8, CO₂ 42,70, MgO 1,50. Спектральный анализ дополнительно открыл средние линии — Mn, слабые — Fe, Al, Si и следы — Ti и Cu. В породе, кроме того, спектроскопически обнаружены Na, Cr, Sr, Pb и Ag. Определены кристаллоопт. свойства и получена рентгенограмма минерала. Приведен обзор литературы (библ. 13 назв.). Предполагается, что люблинит образуется путем перекристаллизации в твердом состоянии или раскристаллизации коллоида.

Г. Воробьев
77056. О гидрослюдистом минерале из Родопских гор. Радонова Т. Г., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1958, 87, № 2, 224—230

В сульфидно-кварцевых жилах Маджарово (Болгария) совместно с кварцем, сфалеритом, галенитом и халькопиритом присутствует минерал, внешне напоминающий хлорит, этот минерал изучен хим., спектральным, термич. (кривые нагревания и обезвоживания), кристаллоопт., рентгенографич. и электронномикроскопич. методами. Результаты хим. анализа

(в %): SiO₂ 37,68, TiO₂ следы, Al₂O₃ 22,04, Fe₂O₃ 7,28, FeO 10,06, MgO 8,40, MnO 0,44, Na₂O 0,10, K₂O 0,77, H₂O + 10,02, H₂O- 2,76, сумма 99,55; CaO не обнаружен. Спектральный анализ в двух образцах открыл: Са следы; n · 10⁻²; V 0,1; 0,3; Mo 0,001; n · 10⁻²; Co — 0,03; Cu 0,01; 0,001; Pb следы; 0,01; Zn 0,6; n · 10⁻¹. Полученные данные показывают, что минерал близок к гидрослюдам, хлоритам, магниальным шамозитам и к семейству монтмориллонита. Происхождение гидротермальное.

Г. Воробьев
77057. Изменение свойств природных сорбентов в процессе выветривания. Быков В. Т., Тр. Дальневост. фил. АН СССР, 1958, вып. 3, 117—122

Исследован процесс выветривания изверженных горных пород на образцах агломератовых туфов различных стадий выветривания Барановского древне-четвертичного вулкана. Сравнение данных хим. состава и сорбционных свойств показывает, что в процессе выветривания претерпевает изменения скелет туфового материала, разрушается вулканич. стекло, образуются высокодисперсные минералы — феррогаллазит и монтмориллонит, увеличивается пористость и уд. поверхность, растут адсорбционные свойства туфов. Уд. поверхность чистых глинистых минералов возрастает до 150—200 м²/г.

Т. Попова
77058. О влиянии адсорбции и химического обмена на миграцию растворов цинка и свинца в известняках и доломитах. Гёрлих, Гёрлих (O wpływie adsorpcji i wymiany chemicznej na wędrówkę roztworów cynku i ołowiu w wapieniach i dolomitach. Górlisch Edward, Górlisch Zofia), Arch. mineralog., 1957, 20, № 1-2, 213—230 (польск.; русск., англ.)

Приведены результаты лабор. исследований, установивших, что миграция Zn и Pb из рудных тел во вмещающие породы основана на вымывании циркулирующими р-рами труднорастворимых основных карбонатов этих металлов, образованных в результате гидролиза в капиллярных пространствах горных пород. Ориентировочно предполагается, что этими солями являются гидроцеризит и гидроцинкит. Процесс гидролиза в этом случае происходит следующим образом: 1) $3Ca^{2+} + 3CO_3^{2-} + 2H^+ + 2(OH)^- + 3Pb^{2+} + 6Cl^- = 3Pb_3[CO_3]_2 \cdot (OH)_2 + 6Cl^- + 2H^+ + [CO_3]^{2-} + 3Ca^{2+}$; 2) $5Ca^{2+} + 6H^+ + 5CO_3^{2-} + 6(OH)^- + 5Zn^{2+} + 10Cl^- = 5Zn_3[CO_3]_2 \cdot (OH)_4 + 5Ca^{2+} + 10Cl^- + 6H^+ + 3CO_3^{2-}$. Большая скорость миграции Zn связана с большей растворимостью гидроцинкита. Механизм процесса одинаков при нормальной т-ре 20° и гидротермальной 70°. Считается, что диффузия играет незначительную вспомогательную роль. Отмечено, что во влажных карбонатных породах Pb, как и Zn, мигрирует довольно быстро.

А. Егоркин
77059. Хлоритоидные сланцы Центральной Сьерра-Леоне. Мармо (Chloritoid schists of Central Sierra Leone. Marmo Vladi), Bull. Commiss. géol. Finlande, 1958, № 180, 105—112 (англ.)

Описаны тектоника, петрология и петрохимия района. Хим. состав сланца (в %): SiO₂ 60,77, TiO₂ 1,00, Al₂O₃ 19,90, Fe₂O₃ 3,33, FeO 9,12, MnO 0,30, MgO 1,29, CaO 0,09, Na₂O 0,29, H₂O 0,02, P₂O₅ 0,07, CO₂ 0,00, H₂O+ 3,61, H₂O- 0,04, сумма 99,83. Пересчитанный модалный состав (в %): кварц 47,69, альбит 1,99, хлоритоид 38,97, андалузит 5,83, магнетит 4,83, остальные 0,52. Образование хлоритоида предполагается по ф-ле: $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (андалузит) + $Fe(OH)_2 \rightarrow FeO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ · H₂O.

Г. Воробьев
77060. Природа глаукофанитового метаморфизма. Муясиро, Банно (Nature of glaucophanitic metamorphism. Miyashiro Akiho, Banno Shohhei), Amer. J. Sci., 1958, 256, № 2, 97—127 (англ.)

4, Fe₂O₃ 7,28,
10, K₂O 0,7,
е обнаружен.
открыл: Са
10⁻²; Со —
0,6; п-10⁻¹
нерал близк
и шамозит
поискование
Г. Воробьев
сербитов
Тр. Дальне-
122

женных гор-
туфов раз-
ного древе-
х. соста-
о в процес-
скелет туф-
стекло, обра-
феррогалла-
пористость
е свойства
х минералов
Т. Попова

кого обмена
в известия
(O wplywie
bwe roztwo-
dolomitach
fia), Arch
польск.; рез.

ний, устано-
тел во вме-
и циркули-
вных карбо-
резульате
ах горных
что этим
Прол-
следующим
-2(OH)-+
+ 2H⁺+
5CO₃²⁻+
(OH)₆+
ая скорость
творимостью
ов при нор-
Считается,
помогатель-
карбонатных
быстро.

А. Егоркин
ной Сьерра-
entral Sierra
g. géol. Fin-

химия райо-
TiO₂ 1,00,
MgO 1,29,
0,00, H₂O+
ый модал-
хлоритид
льные 0,52
по ф-ле:
Al₂O₃ · SiO₂ ·
Г. Воробьев
аморфизма.
anitic meta-
Shohei),
и.)

Исследование состава оптич. свойств и распростра-
нения амфиболов рибекит-глаукофановой группы
позволяют решить вопрос о стабильности их и обра-
зовании глаукофанитовых пород. Установлено, что
глаукофан стабилен только при высоком давлении
и низкой т-ре. Однако присутствие в виде твердого
р-ра рибекитовой и магнезиорибекитовой молекул
возможно расширяет его поле стабильности. Такое
мнение уже доказано на примере жадеитового пирок-
сена, содержащего в виде твердого р-ра эгириновые
молекулы. Таким образом, метаморфизм, приводящий
к образованию глаукофанитовых амфиболов, рассмат-
ривается как процесс, происходящий при более высоком
давлении и высокой т-ре, чем дальрадийский тип
метаморфизма.

В. Кудряшова
77061. О глаукофановых сланцах области Бидзан,
город Токусима. И. Ивасаки (Iwasaki Masao),
Токусима дайтаку гакутэй кийё, Сидзэн какаку,
I. Gakugei, Tokushima Univ. Natur. Sci., 1955, 6, Dec.,
27—40 (японск.; рез. англ.)

Район сложен кристаллич. сланцами, прорванными
небольшими интрузивными телами эпидот-горблен-
дитов. Выделяются 2 типа сланцев: альбит-эпидот-
хлорит-актинолитовые и эпидот-глаукофановые. Глау-
кофан основных по составу сланцев имеет более низ-
кие показатели преломления, положительное удлине-
ние; глаукофан кислых сланцев — высокие показатели
преломления, положительное и отрицательное удли-
нение. Приведены результаты 5 хим. анализов слан-
цев обоих типов.

Г. Волков
77062. Дальнейшие данные о петрологии сланцев
Сакса-Ворд, Анста, Шетландские острова. С. Нел-
линг (Further data on the petrology of the Saxa
Vord Schists of Unst, Shetland Isles. Snelling
N. J.), Geol. Mag., 1958, 95, № 1, 50—56 (англ.)

Сланцы представляют собой тонкозернистые зелено-
ватые породы с небольшими порфириобластами зеле-
ного хлоритоида. В них широко распространены муско-
вит, хлорит, железорудный минерал и кварц. Андалузит обычно замещается белой слюдой и содер-
жит мелкие включения призм кианита; также встре-
чаются реликтовые зерна ставролита, замещающегося
хлоритоидом, и изредка гранат. В сланцах наблю-
даются участки, состоящие из переслаивания кианит-
хлоритоидных и гранат-хлоритоидных слоев. Гранат
по гранатсодержащих прослоев отвечает альмандину.
Хим. состав (в %): SiO₂ 37,82, TiO₂ 0,58, Al₂O₃ 21,60,
Fe₂O₃ 0,50, FeO 33,31, MnO 0,20, MgO 1,07, CaO 5,05,
сумма 100,13. Хим. анализы 8 образцов различных
сланцев показывают, что эти породы обогащены Al
и обеднены щелочами и Са. Ассоциация хлоритоида
с альмандином указывает на их принадлежность
к альбит-эпидот-амфиболовой фации. По минер. взаимо-
отношениям намечается 3 фазы метаморфизма:
1) формация ставролита и андалузита (кианита),
2) замещение андалузита слюдой, ставролита — хлори-
тоидом (щел. метасоматоз). 3) образование хлорита
и эпидота.

В. Кудряшова
77063. Цеолит из рудной залежи Никопольского мар-
ганцевого месторождения. Костылева Н. В., Изв.
Днепропетр. горн. ин-та, 1957, 34, 55—65

В глинах рудного пласта обнаружен цеолит. Фрак-
ция 0,1—0,01 мм содержит, кроме него, кварц и глау-
конит; реже встречаются биотит, полевые шпаты,
хурмалин, циркон. Фракция 0,01—0,005 мм почти пол-
ностью состоит из цеолита с кварцем и гидрослюдой.
Хим. состав концентрата цеолита из этой фракции
(в %): SiO₂ 68,58, Al₂O₃ 12,78, Fe₂O₃ 0,73, FeO следы,
MnO следы, BaO 0,08, CaO 1,96, MgO 1,28, H₂O 4,57,
H₂O нет, P₂O₅ 0,06, H₂O+ 10,42, сумма 100,46, H₂O—
3,60. Ф-ла (после вычета примесей): K₃₋₃₀Ca₁₋₂₂Mg₀₋₇₇
[Al₁₋₁₄Al₀₋₇₉24]20 · 4H₂O. Произведены механич. и рент-

генометрич. анализы, определены оптич. константы,
получены кривые нагревания и обезвоживания. Уста-
новлено, что цеолит имеет аутигенное происхождение,
при глубоком изменении гидрослюд в ходе диагенетич.
или эпигенетич. процессов.

Г. Воробьев
77064. Сауконит из Алтын-Топкана. Еникеев
М. Р., Зап. Узбек. отд. Всес. минералог. о-ва,
1958, вып. 12, 79—84

Описан сауконит (Zn-монтмориллонит) из зоны
окисления полиметаллич. месторождений названного
рудного поля. Ассоциирующие минералы: смитсонит,
и его разновидности — монгеймит и Cd-смтсонит,
гидроциннит, аурихальцит, розазит, госларит, каламин
и др. Хим. состав 2 образцов сауконита (в %): SiO₂
28,44; 34,48; Al₂O₃ 30,80; 27,20; CaO 0,80; 2,60; MgO
0,00; 0,14; CuO 1,87; 1,65; PbO 0,72; 0,16; ZnO 11,10;
12,00; CdO 0,007; —; H₂O— 16,50; 11,32; H₂O+ 9,32; 10,22;
сумма 99,557; 99,77. Спектральный анализ дополни-
тельно открыл (в %): Ba и Be п-10⁻², Fe, Mn и Ti
п-10⁻³. Определены физ. свойства, получены кривые
нагревания и обезвоживания. Отмечена приурочен-
ность сауконита к зонам окисления гранитоидных
массивов, что объясняется необходимой потребностью
в SiO₂ и Al₂O₃; Zn привносился р-рами после разру-
шения госларита (продукт окисления сфалерита).

Г. Воробьев
77065. О находках барита в валдайской серии древ-
него палеозоя в районе Куренца (Севернее Моло-
дечно). Махнач А. С., Добровольская И. А.,
Курочка В. П., Докл. АН БССР, 1958, 2, № 3,
117—121

Во многих кернах песчаников и алевролитов обна-
ружен барит в кол-ве от 0,03 до 0,1—0,2% (по данным
спектральных анализов). Ассоциирующие минералы:
пирит, кварц, сидерит, доломит, анкерит и кальцит.
По данным 12 полных и частных хим. анализов спе-
циально выделенных 4 образцов сидерита с баритом
и песчаников, а также 5%-ной HCl-вытяжки и нерас-
творимого остатка из них, содержание BaO колеблется
в пределах 0,14—6,6%, SO₃ 0,14—1,69%. В одном
образце обнаружено избыточное кол-во BaO, по срав-
нению с SO₃, что может быть отнесено за счет присут-
ствия витерита. Отмеченные ассоциации позволяют
судить о геохим. условиях осадконакопления и ис-
пользовать барит при коррелировании немых толщ.

Г. Воробьев
77066. Количественное минералогическо-петрографическое
исследование асбеста из Клеттигсхаммера. К гене-
зису асбеста. Бауч (Quantitative mineralogisch-
petrographische Untersuchung des Asbestes von Klet-
tigshammer. Ein Beitrag zur Genese der Asbeste.
Bautsch Hans-Joachim), Chem. Erde, 1956,
18, № 4, 197—234 (нем.)

Асбест заполняет трещины в палеопикрите — поро-
де, образовавшейся при серпентизации, актинолитиза-
ции и хлоритизации иозефита, состоящего из оливина
и авгита с небольшой примесью биотита, магнетита
и апатита. Приводится детальная количественно-минер-
алогич. характеристика авгита, амфиболов, серпен-
тина, хлорита. Кроме определения оптич. констант,
использованы термич. и рентгенометрич. методы.
В рудной фракции, состоящей из магнетита, хромита
и пикроильменита, колич. спектральным анализом
обнаружены, кроме Fe, Mg, Cr, Ti, также Mn, Si, Al,
Cu, Ni, Ca, Ba, Co, V. Асбест представлен актинолитом.
Хим. состав по 2 анализам (в %): SiO₂ 53,87—54,97,
Al₂O₃ 0,63—0,90, Fe₂O₃ 6,99—8,20, MnO 0,2—0,55, MgO
18,05—18,88, CaO 13,84—14,44, H₂O+ 2,58—2,74, K₂O +
Na₂O до 0,4. Образование асбеста рассматривается
как аутометаморфич. процесс, идущий при недостатке
воды; при этом ранее образовавшийся серпентин пере-

х-дит в активолит. Автор приводит примеры возможных р-ций.

В. Юдина
77067. Гидрослюдистые минералы окрестностей Кле-
сово на Воляни. Матковский О. И., Минера-
лог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1957, № 11,
322—238

Изучены физ. и кристаллооптич. свойства плотного хлоритоподобного минерала, образующего налеты и корочки по трещинам в порфиридах. Получены кри-
вые нагревания и обезвоживания, электронно-микро-
скопич. снимки и рентгенограммы. Установлено, что
данный минерал является гидрослюдой (гидробиотит),
образованной при экзогенном изменении биотита.

Г. Воробьев

77068. Некоторые свойства аморфных кремнезёмов,
связанных с вулканической деятельностью. Сим-
ада, Додзона (Some properties of amorphous silica
connected with volcanic actions. (Shimada
Kinji, Dōzono Yasuo), Нихон какаку дзасси,
J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 11,
1661—1665 (японск.))

Исследованы образцы из двух залежей гидротер-
мального происхождения. Применялись методы: хим.,
дифференциально-термич., рентгеноструктурный, ИК-
спектроскопия.

Ли Мен-ю

77069. О присутствии золота в «красковых» рудах и
вмещающих их породах Криворожского железоруд-
ного бассейна. Бура Г. Г., Куделин В. Н., Минера-
лог. сб. Львовск., геол. о-во при ун-те, 1957, № 11,
341—342

Сообщается о находке самородного золота, тесно
ассоциирующего с кластич. пиритом и углистым
в-вом. По данным спектрального анализа, искуств.
борное стекло с вытяжкой золота из пирита содержит
(в %): Si и Al ≈ 10 , Na ≥ 1 , Mg и Ca ~ 1 , Fe и Ti
 $\approx 10^{-1}$, Pb $\approx 10^{-2}$, Mn, Ni и Cu $\sim 0,01$ и Bi $\sim 0,001$,
Ag, Cr, Zn, Sn и Ga ничтожные следы.

Г. Воробьев
77070. Химический состав жильных минералов и
природа рудообразующих флюидов. Холланд (The
chemical composition of vein minerals and the nature
of ore forming fluids. Holland Heinrich D.),
Econ. Geol., 1956, 51, № 8, 781—797 (англ.)

Показана возможность расчета кон-ций компонен-
тов истинного вода. р-ра, отвечающих моменту выпа-
дения осадка, если известны состав осадка, величины
произведений растворимости компонентов и условия
осадкообразования. Можно определить т-ру осадкооб-
разования, если при строго определенном и тесно
связанном с т-рой соотношении компонентов изомор-
физм невозможен и в осадок выпадают 2 твердые
фазы. При этом влияние давления ничтожно мало для
большинства систем, но должно рассматриваться в
каждом конкретном случае. Для расчета автор ис-
пользует достаточно простые и устойчивые минер.
ассоциации Pb-Zn-месторождения Три-Стейт, считая,
что низкая т-ра их образования снимает необходи-
мость учета газовой фазы. Кол-во твердых фаз в си-
стеме для простоты ограничивается кальцитом, пиритом,
сфалеритом, галенитом и баритом.

Т. Ионас

77071. Экспериментальный метаморфизм минералов.
Гидротермальный метаморфизм бескарбонатных
глин. Винклер (Experimentelle Gesteinsmetamor-
phose. I. Hydrothermale Metamorphose karbonatfreier
Tone. Winkler H. G. F.), Geochim. et cosmochim.
acta, 1957, 13, № 1, 42—69 (нем.; рез. англ.)

Сообщаются результаты синтеза минералов
гидротермальной обработкой трех типов бескарбонат-
ных глинистых минералов при 2000 атм в интервале
400—750° при избыточном содержании воды. Показа-
но, что иллит рекристаллизуется при нагревании до
400°, при этом из его составляющих формируются
мусковит, хлорит или серпентин и кварц, а из каоли-

нита и кварца при 420° — филлит. При дальнейшем
нагревании образовались минералы рекристалли-
зуются и формируются новые: биотит, твердый р-р
силиманита-муллита, андалузит, кордиерит и К-поле-
вой шпат. Существует определенная т-ра формиро-
вания минералов и ограниченная область т-р их суще-
ствования. Мусковит и хлорит устойчивы в интервале
400—525°, пиросульфит 420—520°, амфиболитовая
фа-ция от 525—560° и пироксеновая фа-ция 660—670 до
720°.

И. Задорожный

77072. Физико-химические свойства продуктов раз-
ложения туфов древних вулканов Амурско-Уссурий-
ской низменности. Малеев Е. Ф., Тр. Дальневост.
фил. АН СССР, 1958, вып. 3, 41—55

Выполнены хим. анализы 8 образцов агломератового
туфа, ферригаллуазита и монтмориллонита из древ-
них шлаковых конусов шести вулканов. Дополни-
тельно применялись методы: термич., рентгеновский, кра-
сителей электронно-микроскопический. Лабор. испы-
тания, проведенные сравнительно с гумбринами и
другими известными адсорбентами, показали высокие
адсорбционные свойства туфов Барановского, Свято-
горского и Синдического месторождений и пригодность
их для очистки разнообразного сырья.

Т. Попова

77073. Возможен ли хемогенный генезис бокситов?
(Дискуссия). Волков А. Н. КазССР Гылым. Акад.
барлары. Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1957, вып. 4
(29), 106—114

Для подтверждения указанного в заголовке пред-
положения приведен опыт А. П. Виноградова над рас-
творимостью совместно присутствующих свежесаж-
денных гидратов Si, Fe²⁺, Fe³⁺, Ti и Al в присутствии
восстановителя O₂ при разных значениях pH промыш-
ной жидкости. См. также РЖХим, 1958, 750.

С. Т.

77074. Происхождение солей в Раджастане. Саксе-
на, Сешадри (Origin of salt in Rajasthan. Saxe-
na G. M., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr.
Res., 1956, A15, № 11, 505—508 (англ.)

На основании анализа вод, взятых в пяти районах:
Манди (Химачал Прадеш), Харагода (Саураштра),
Пачбхадра, Дидвана, Самбхер (Раджастан) — удалось
выделить два типа соленых вод; самбхерский (при-
сутствуют Na₂SO₄ и Na₂CO₃ и отсутствуют K, Mg, Br)
и океанский, в котором присутствуют все соли нор-
мальной морской воды и отсутствуют Na₂SO₄ и Na₂CO₃.
Соленые озера Самбха и Дидвана питаются подпая-
ными солеными потоками из сев. и с.-з. областей
Индии, некогда покрытых морем. В пути воды пото-
ков теряют K, Mg, Br и за счет известняков и гипса
приобретают Na₂SO₄ и CaCO₃.

Т. Ионас

77075. Латеритовые отложения Суригао [Филиппи-
ны]. Райт (The Surigao laterite deposits Wright
Wilford S.), Mining Newsletter, 1958, 9, № 3, 103—
111, 120 (англ.)

Приведены результаты исследования латеритов, раз-
витых на серпентинитах. Выяснены целесообразность
и рентабельность разработки их как руды на Ni. Изуче-
нию подверглись: серпентинизированные пирито-
титы (2 разновидности), разложивший серпентинит,
полулатеритизированный продукт и образцы припо-
верхностного латерита. Результаты хим. анализов со-
ответственно (в %): SiO₂ 36,68; 37,60; 31,68; 18,85;
3,11; Al₂O₃ 2,46; 2,64; 3,35; 6,12; 8,72; FeO + Fe₂O₃
(в пересчете на Fe) 8,62; 9,02; 11,04; 25,95; 47,92; MgO
38,57; 34,25; 24,89; 13,94; 0,28; Na₂O 0,44; 0,32; —; —;
CaO 1,13; 0,83; —; —; —; P₂O₅ (для 3 последних — P)
0,02; 0,02; 0,022; 0,036; 0,013; Cr₂O₃ 0,51; 0,45; 0,85; 2,90;
2,77; NiO 0,33; 2,56; 1,86; 2,32; 1,00; MnO 0,17; 0,07;
—; —; —; SO₂ 0,04; 0,06; —; —; —; влажность 10,01;
12,20; 10,55; 10,73; 11,71. Сверху вниз выделяются
4 зоны. Распределение Ni и Co по зонам соответствен-
но следующее (в %): Ni 0,75; 1,02; 1,50; 1,70; Co 0,050;

дальнейшем
рекристалли-
зиранный р-р
и К-полюс
формирова-
р их суще-
в интервале
литовая фа-
660—670 до
Задорожный
дуктов раз-
ско-Уссурий-
Дальневост.

омератового
та из древо-
ополнитель-
овский, кра-
бор. испы-
бринами и
ли высокие
ого, Свято-
пригодность
Т. Попова
е бокетов?
лым. Акад.
1957, вып. 4

ловке пред-
ва над рас-
свежеосаж-
присутствия
рН промыв-
50. С. Т.
е. Саксе-
han. Sahe-
and Industr.

их районах:
Лаураштра),
— удалось
ский (при-
K, Mg, Br)
соли пор-
и Na₂CO₃.
ся подзем-
а. областей
воды пото-
и гипса
Т. Ионас
[Филипп-
Wright
№ 3, 103—

ритов, раз-
образность
на Ni. Изу-
е пиродо-
ентинит,
цы припо-
лизов со-
1,68; 18,85;
eO + Fe₂O₃
47,92; MgO
—; —;
дних — P)
0,85; 2,90;
0,17; 0,07;
ость 10,01;
деляются
ответствен-
; Co 0,050;

0,107; 0,153 0,043. Содержание хим. элементов в сред-
ном по зонам (4-серпентинит) (в %): SiO₂ 1,42; 2,02;
4,81; 37,40; Al₂O₃ 10,60; 3,26; 5,73; 0,15; FeO и Fe₂O₃
(в пересчете на Fe) 49,03; 49,03; 48,76; 30,43; MgO 0,83;
1,04; 1,21; 30,43; Cr₂O₃ 1,61; 2,79; 4,53; 0,65; NiO 0,76;
1,08; 1,48; 1,04; P₂O₅ 0,059; 0,025; 0,05; 0,046; MnO 0,29;
0,76; 0,92; 0,22; S 0,25; 0,24; 0,16; следы: H₂O 11,01;
10,67; 10,98; 2,61; влажность 32,02; 41,34; 42,67; 30,07;
уд. в. 1,27; 1,18; 0,89; 1,18; влажность на вес 29,30;
39,25; 46,71; 30,40; плотность высушенного образца
1,29; 1,16; 0,96; 1,20. Автор высказывает положение,
согласно которому обогащение Ni глубоких слоев
литерита обусловлено явлением ионного обмена на
силикатах, где Mg замещается Ni, который поступает
с инфильтрующимися сверху водами. В Завьялов

77076. Геохимическая зольность осадочных форма-
ций. Баскаков М. П., УзССР Фанлар Акад. акбо-
роти. Геол. фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер геол.,
1957, № 4, 65—76 (рез. узб.).

Осадочные формации (Ф) принято делить на 3 боль-
шие группы, связанные постепенными переходами:
госинклиналиную, платформенную и переходную
между ними. Высказано предположение, что одно-
именные Ф, но образованные в различные эпохи и
в различных р-нах, отличаются по составу геохим.
ассоциаций элементов. Внутри самой Ф в близких по
возрасту фациях происходит перегруппировка хим.
элементов, изменяются порядок относительных значе-
ний отдельных элементов и минералогич. форма их
соединений. Приведены многочисленные примеры Ф
мезозоя и кайнозоя по территории Средней Азии с
характерными для них фациями. Для Ф второго типа
характерны бурожелезняковая и марганцовая фации
с геохим. ассоциацией Fe, Mn, Al, Ti, Ca, S, C (в При-
аралье), фосфоритные фации с P и Si (на Мангышла-
ке); для Ф первого типа — угленосная фация с као-
линовой подформацией, с C, Fe, Pb, S, Al (в Фергане,
Таджикистане и других местах). Л. Флерова

77077. Осадочно петрографические и геохимические
исследования в южной части Рейнских Сланцевых
гор. Прашновский (Sedimentpetrographische
und geochemische Untersuchungen im südlichen
Rheinischen Schiefergebirge. Prashnowsky
Alexander A.), Neues Jahrb. Geol. und Paläontol.
Abhandl., 1957, 105, № 1, 47—70 (нем.).

Приведены результаты исследований по уточнению
возраста додевонских осадков. Разновозрастные квар-
циты обладают тяжелой фракцией сходного состава
с устойчивой циркон-турмалин-рутиловый ассоциа-
цией. Для их разделения применена более тонкая
классификация цирконов и турмалинов по габитусу,
окраске и включениям. Спектральным методом в раз-
личных породах (сланцах, известняках, кварцитах,
диабазлах, кератофирах и метаморфич. породах) уста-
новлено наличие 26 микроэлементов. Возрастное раз-
деление кварцитов по микроэлементам оказалось не-
возможным, так как не удалось выделить групп эле-
ментов, связанных с породами определенного возраста.
Установлена зависимость содержания отдельных
элементов от крупности зерен и условий осадконакоп-
ления. В. Юдина

77078. Пылеватые гипсы из Добжиня. Ваврык
(Gipsy pylaste z Dobrzynia. Wawryk Włodzi-
mierz), Arch. mineralog., 1957, 20, № 1-2, 161—168
(польск.; рез. русск., англ.).

Описаны пылеватые гипсы (размеры отдельных пы-
линок порядка нескольких м) в некоторых залежах
мезоэонового бурого угля. Предполагается, что они
образовались в результате обезвоживания и разру-
шения кристаллич. гипсов под действием высокой
т-ры пожаров в залежах бурого угля; после пожара

обезвоженные гипсы, сохраняя пылеватый вид, погло-
тили из окружающей среды утерянную воду. Хим.
состав гипсов (в %): пылеватый — CaO 33,10, SO₃
46,16, H₂O 20,74, CO₂ 0,50, нерастворимый в HCl оста-
ток 0,18, сумма 100,6; кристаллический — CaO 32,85,
SO₃ 46,08, H₂O 20,80, CO₂ 0,54, нерастворимый остаток
0,26, сумма 100,53. А. Егоркин

77079. О химическом составе лёссовидных пород на
территории Белоруссии. Лукашев К. И., Добро-
вольская И. А., Докл. АН БССР, 1958, 2, № 4,
171—174

Произведено изучение 4 разрезов лёссовидных суг-
линков и лёссов (31 хим. анализ). Мстиславские лёссы
имеют относительную однородность состава и содер-
жат много CaO. Корелицкие и минские лёссовидные
суглинки очень близки по составу и различаются
только по кол-ву Fe₂O₃. В целом они отличаются от
мстиславских лёссов большим содержанием SiO₂. Ана-
лизы различных фракций показывают для всех раз-
резов увеличение кол-ва R₂O₃ и уменьшение SiO₂
CaO, MgO и CO₂ с уменьшением размеров частиц.

Г. Воробьев.

77080. Коллоидно-химический и солевой состав лёс-
сов и их значение в грунтоведении и керамике. Ша-
темиров К. Ш., Тр. Ин-та химии. АН КиргССР,
1957, вып. 8, 73—80

В связи с изучением просадок в лёссовых отложе-
ниях Средней Азии (Киргизии) проведены исследова-
ния коллоидно-дисперсной части лёссов и водораствор-
имых солей. Степень засоленности определялась по
плотному остатку воды. Вытяжки. Установлено, что
на территории Киргизии встречаются лёссы в основ-
ном засоленные, с плотным остатком 0,2—1,7% сухой
массы; солевой комплекс содержит CaSO₄, Na₂SO₄ и
MgSO₄. Л. Флерова

77081. Разделение элементов в каолиновых глинах.
Мак-Лафлин (Element partition in a kaolinitic
clay. McLaughlin R. J. W.), Clay Minerals Bull.,
1957, 3, № 18, 184—188 (англ.).

Приведены результаты изучения распределения
элементов в разных фракциях глин: песчаной
(> 20 м), иловатой (2,0—20 м), глинистой (2,0—
0,2 м) и пылеватой (< 0,2 м). Глины отобраны на
месторождении Реру Д в Танганьике, подолва кото-
рого сложена архейскими мигматитами, биотитовыми
гнейсами и гнейсовидными гранитами. Выше эти по-
роды перекрываются глубоководными морскими отло-
жениями. Образцы глин взяты из наиболее глубоко-
водной пачки. Хим. состав выделенных фракций
(в % соответственно): Si 45,68, 38,65, 20,74; 24,13; Al
0,85; 4,93; 20,11; 20,10; Ti 0,14; 2,28; 1,04; 0,36; Fe³⁺
0,07; 0,57; 1,12; 1,15; Mg 0,06; 0,29; 0,12; 0,17; Na 0,04;
0,06; 0,06; 0,035; Ca 0,06; 0,69; 0,29; 0,39; K 0,092; 0,204;
0,518; 0,04; Ga в 2 последних 7·10⁻⁴; Cr 2·10⁻⁴;
7·10⁻³; 1,8·10⁻²; 1,2·10⁻²; V —; 5·10⁻³; 1·10⁻³;
2,2·10⁻³; Sn —; —; 3·10⁻³; 1·10⁻³; Li —; 2·10⁻⁴;
1,2·10⁻³; 1,2·10⁻³; Ni —; 5,0·10⁻³; 1·10⁻³; 5·10⁻⁴;
Zr 22·10⁻²; 1·10⁻¹; 1·10⁻³; 1·10⁻³; Y —; 1·10⁻²;
—; —; Sr —; 2·10⁻³; 5·10⁻³; 5·10⁻³; Pb —; —;
6,5·10⁻³; 3,0·10⁻³; Ba 5·10⁻⁴; 3·10⁻²; 5·10⁻⁴;
4,10⁻³. Г. Волков

77082. Цементные мергели месторождения (Кель-
менецкий район Черновицкой области). Аршан-
ский И. М., Бровков Г. Н., Научн. ежегодник
Черновицк. ун-та, 1956(1957), 1, № 2, 210—216

Произведен полный хим. анализ средней пробы и
8 частных анализов проб из верхней 10-м пачки мер-
гелей и перекрывающих их известковых глин.

А. Чемоданов

77083. Применение хроматографического метода при
изучении природы гумусовых веществ почвы. Ко-
нонова М. М., Бельчикова Н. П., Никифо-

ров В. К., Почвоведение, 1958, № 3, 83—88 (рез. англ.)

С целью исследования гумусовых в-в почвы, как сложной системы высокомолекулярных соединений, использован хроматографич. метод. В качестве адсорбентов испытаны крахмал и Al_2O_3 . Исследованию подвергнуты предварительно выделенные и очищенные гуминовые к-ты из чернозема, а также гуминовые и фульвокислоты из дерново-подзолистой почвы. Результаты хроматографич. изучения показали неоднородность исследованных гумусовых в-в. В их составе обнаружено 3 группы частиц, одна из которых прочно взаимодействует с крахмалом и обладает способностью флуоресценции; 2) другие, нефлуоресцирующие, различны по составу, размеру и сложности частиц. Соотношения этих групп в изученных объектах различны, но имеются также и черты сходства между гуминовыми и фульвокислотами. Т. Попова

77084. Изучение гуминовых кислот в почвах. Косака, Идзэки (Kosaka Jiro, Izeki Akira), Nogé гидролю кэнкюсё хококу, Bull. Nat. Inst. Agric. Sci., 1958, В, № 7, 161—183 (японск.; рез. англ.)

В почвах Японии установлены гуминовые к-ты в виде смешанных гуматов Fe и Al, причем почвы, развитые на вулканич. пещле, более богаты гуматами Al, а почвы другого генезиса — гуматами Fe. С увеличением кислотности почв первого типа увеличивается растворимость гуматов в нейтр. солях. В этих же почвах растворимость гумуса возрастает после предварительной обработки почвы к-той; в почвах иного генезиса этого не наблюдается. Это позволяет предположить, что в первых гумус взаимодействует (связан) с аллофаном, а во вторых — с каолинитом. Л. Флерова

77085. Дополнительное доказательство наличия в почвах связанного аммония. Стивенсон, Дхаривал, Чаудхри (Further evidence for naturally occurring fixed ammonium in soils. Stevenson F. J., Dhariwal A. P. S., Choudhri M. B.), Soil Sci., 1958, 85, № 1, 42—46 (англ.)

Почвенные исследования, проведенные в Иллинойсе, подтвердили присутствие в почвах естественно встречающегося связанного аммония. В иловатом суглинке, где иллит был преобладающим глинистым минералом, связанного NH_4 больше, чем в подобной же почве с преобладанием монтмориллонита. В кукурузной зоне США связанный NH_4 , видимо, присутствует во всех почвах. Таким образом, азот, полученный из почв методом Кьельдаля, не следует считать $N(орг.)$, за исключением тех случаев, когда известно, что связанный NH_4 отсутствует. Г. Леонгардт

77086. Спектроскопическое исследование продуктивной толщи девона Ромашкинского месторождения по керну двух скважин. Воловикова Е. П., Тр. Всес. нефтегаз. н.-и. ин-т, 1958, вып. 14, 147—158

С помощью описанной методики исследованы образцы песчаников, аргиллитов, алевролитов и др. из скв. (I и II) Ромашкинского месторождения. Пределы содержания Ni и Cu (в %) соответственно: скв. I — живетский ярус (29 образцов) до $2,3 \cdot 10^{-3}$; до $4,4 \cdot 10^{-3}$; папийские слои (33 образца) до $4,8 \cdot 10^{-3}$; следы — $1,5 \cdot 10^{-3}$; кыновские слои $4 \cdot 10^{-4}$ — $2,9 \cdot 10^{-3}$; до $5,9 \cdot 10^{-3}$; скв. II — живетский ярус (39 образцов) до $1,2 \cdot 10^{-3}$; до $4,8 \cdot 10^{-3}$; папийские слои (22 образца) до $3,6 \cdot 10^{-3}$; до $4,7 \cdot 10^{-3}$; кыновские слои (4 образца) до $1,5 \cdot 10^{-3}$; до $1,9 \cdot 10^{-3}$. Сделан вывод, что периодич. накопление в осадках повышенных кол-в Cu указывает на существование некоторой ритмичности в осадко-образовании; при этом для папийских отложений отмечается 4 ритма по I и 2 по II, для живетских отложений — 1 по I и 2 по II. В качестве предварительного вывода рекомендуется Cu в качестве коррелята, пригодного для расчленения живетских и

папийских отложений и более мелких подразделений. Р. Хмельницкий

77087. Перспективы нефтеносности западных областей СССР. Глушко В. В., Сандлер Я. М., Тр. Всес. нефть н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 111, 48—62

77088. К вопросу происхождения и состава оолитовой железной руды из Оравиц. Кушик (K otázke zloženia a pôvodu železitých oolitických rúd Oravic. Kúšik Rudolf), Geol. sbor., 1957, 8, № 2, 335—344 (словацк.; рез. нем.)

Исследованная руда состоит из 3 основных частей: 1) оолитов различной формы и величины (0,16—0,80 мм); 2) органич. в-ва и 3) связующего материала, состоящего почти исключительно из средне- и мелкокристаллич. известняка. Пределы хим. состава оолитов (по 4 образцам, в %): SiO_2 2,92—3,72, Al_2O_3 0,25—0,97, CaO 40,80—42,38, MgO 0,72—1,44, P_2O_5 0,18—0,84, Fe_2O_3 15,27—18,28, FeO (1 образец) 1,78, R_2O_3 17,02—19,02, MnO 0,62—1,10, Na_2O 0,46, K_2O 0,16 (по 1 образцу), п. п. 33,55—35,20. Происхождение данной руды объясняется следующим образом. Fe в колл. или диссоциированной форме было унесено морскими потоками далеко от берега. В определенной обстановке, благодаря турбулентному движению воды возникли известковые оолиты. Далее оолиты были перенесены в другую среду с высоким содержанием SiO_2 и глинистых материалов. Сочетание последних в-в Fe образовало шамозит, который постепенно внедрялся в оолиты. Р. Хмельницкий

77089. К вопросу корреляции и генезиса чехословацких нефтей Венского бассейна. Штауд, Длабач (Příspěvek k řešení korelace a genese československých naft vídeňské pánve. Štaud Miloslav, Dlábač Mikuláš), Rada MPV, 1958, 68, № 1, 1—28 (чешск.; рез. русск., нем.)

Проведены исследования нефтей из палеогеновых и неогеновых отложений. По данным 170 хим. анализов определены средний состав и процентное содержание нафтенной, парафино-нафтенной и парафиновой фракций. Установлено, что уд. вес нефти начинает уменьшаться с глубины ~ 500 м; кол-во ароматич. в-в до глубины 500 м увеличивается, но затем начинает уменьшаться; кол-во парафинов возрастает с глубиной. На основании полученных данных и геологич. строения бассейна сделаны выводы о генезисе нефти и установлены пути ее миграции. Л. Флерова

77090. Глауконит в нижнем мелу Вестфалии и его происхождение. Урбан (Der Glaukonit in der Unterkreide Westfalens und seine Entstehung. Urban Heinz), Tonind.-Ztg, 1957, 81, № 21-22, 363—371 (нем.)

Изложены результаты хим. исследования, проведенного для установления зависимости между хим. составом и геологич. возрастом глауконита (Г), а также для вывода его точной хим. ф-лы. Автором использовано 85 анализов. Подтверждено, что Г — диоктаэдрич. модификация иллита со слоноподобной структурой. Сумма ионов межслойных промежутков (K, Na, Ca) не остается постоянной для Г различного возраста; для современных Г она равна 0,61, для третичных и мезозойских 0,73 и для палеозойских 0,89. Решетка Г отличается способностью к взаимным замещениям атомов, особенно в восьмерной координации; Fe присутствует не только в восьмерной, но и в четверной координации. Автор предлагает новую ф-лу Г, учитывающую свойства решетки: $(K, Ca, Na)_{<1} (Al, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg)_{\sim 2} (Si, Al, Fe^{3+})_4 O_{10} (OH)_2$. Дискутируются вопросы происхождения Г. По мнению автора, Г нижнемеловых отложений Вестфалии является аутигенным. Он образовался в прибрежно-морской среде при осадении гидрозоль, принесенных из областей латерит-

ного выветривания. Этот процесс сопровождался адсорбцией К из морской воды. В. Юдина

77091. Изучение инфракрасных спектров поглощения почв. Дьюри, Меррей (A study of the infrared absorption spectra of soils. Durie R. A., Murrey Agnes), Austral. J. Appl. Sci., 1957, 8, № 4, 335—338 (англ.).

Изучено 5 почв с содержанием С(org.) 0,93—51,0%, № 0,24—1,93%. В качестве примесей присутствуют: кварц, силикатные минералы и кальцит. Для изучения ИК-спектров органич. части из двух почв было удалено минер. в-во. Для этого в почву вводили избыток НН, затем пробы выпаривали до уменьшения объема, нагревали со слабой HCl, центрифугировали, промывали и высушивали. Полученные ИК-спектры показали сходство орган. в-ва почв с бурными углями и лигнитами. Максимум $\sim 1250 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие группы фенолов; выступ $\sim 1040 \text{ см}^{-1}$, вероятно, зависит от группы алифатич. к-т. Л. Флерова

77092. Некоторые особенности образования альбита в околожильных ореолах. Рехарский В. И., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 4, 774—777

В ореолах гидротермально измененных пород около полиметаллич. редкометалльных и оловоносных жил устанавливается новообразованный альбит, который замещает ортоклаз, олигоклаз и частично кварц. Замещение альбитом ортоклаза происходит, когда метаморфизующий р-р обогащен больше Na, чем К, и при взаимодействии его с поровым р-ром в зернах ортоклаза происходит выравнивание концентрации щелочей в реагирующих р-рах. Результаты хим. анализов измененных пород свидетельствуют, что в эти зоны общее содержание щелочей уменьшается при резком уменьшении кол-ва К; происходит увеличение отношения $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$ до 1,5—17,0 (в неизменных породах это отношение равно 0,7—0,9). При альбитизации олигоклаза, сопровождающейся проявлением кальцита и анкерита, существенным фактором является увеличение роли Na в метаморфизующем р-ре, так как только при этом конц-ия Na в поровом р-ре сможет стать большей, чем это необходимо для равновесия р-р — плагиоклаз. По данным хим. анализов, кол-во щелочей в этих породах такое же, как в неизменных, но происходит увеличение кол-ва Na и уменьшение К; отношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$ увеличивается до 7,0—16,0. Образование альбита по плагиоклазу способствует связыванию Са и других щел.-зем. элементов в виде карбонатов. Дефицит SiO_2 при этом компенсируется за счет растворения первичного кварца. Уменьшение содержания щелочей в метаморфизующем р-ре приводит к замене процесса альбитизации на серицитизацию и окварцевание. В. Кудряшова

77093. К химизму гуано летучих мышей. Грушка (K chemizmu netopryhiho guana. Hruška Boris), Sazor. mineral. a geol., 1958, 3, № 1, 21—24 (чешск.; рез. русск., нем.).

Изучен хим. состав гуано из двух пещер: «Большая берущая нора» близ Яворжичка на Мораве и «Темная скала» в Малых Карпатах. Результаты анализов соответственно (в %): SiO_2 0,169; 0,169; Fe_2O_3 1,558; 1,105; Al_2O_3 7,827; 0,704; MnO 0,039; следы; CaO 8,622; 0,836; MgO 0,354; 0,440; K_2O 0,090, 0,023; Na_2O 0,172, 0,046; P_2O_5 3,650; 0,385; SO_3 1,837, 1,719; растворимая часть 33,709; 7,296; нерастворимая часть 66,291; 92,704; и. п. п. 76,522; 85,227; зола 23,478, 14,773; органич. в-во 39,016; 71,836; H_2O (гигр.) 11,902; 12,831; сухое в-во 88,098, 87,169; N (по Калдалу) 8,333; 9,528; CaCO_3 10,044; 0,992. Первый образец принадлежит роду *Rhinolophus hyposideros*, второй — *Myotis myotis*. Различия в хим. составе автор объясняет особенностями распада и минерализации, а также временем. Г. Воробьев

77094. Об условиях формирования и сохранения залежей нефти в терригенном девоне нижнего Прикамья. Троицкий В. И., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 9, 312—316

Развивая изложенные ранее взгляды на историю формирования и разрушения Елабужского девонского месторождения нефти, автор на основании проведенного палеотектонич. анализа и данных хим. анализа нефтей Елабужского и Бондюжского месторождений приходит к выводу об исключительном сходстве тектонич. развития этих структур. В силу различного положения этих структур в сарайлинском тектонич. блоке елабужская нефть оказалась раскрытой, а бондюжская — в лучших условиях герметизации. Полученные данные подтверждают высказанное ранее мнение о характере разрушенной залежи нефти на Елабужском поднятии. Р. Хмельницкий

77095. Результаты применения геохимического метода поисков нефти в Польше по последним данным. Глогочевский (Dotychczasowe wyniki stosowania metod geochemicznych do poszukiwań naftowych w Polsce. Głogoczowski Jan Jacek), Arch. mineralog., 1957, 20, № 1-2, 231—257 (польск.; рез. русск., англ.).

Описаны методика и результаты геохим. (поверхностная геохим. и гидрохим. съемка, изучение буровых кернов), микробиологич. и радиометрич. исследований, осуществленных Геохим. отделом Краковского нефтяного ин-та на нефтеносных и перспективных в отношении нефтегазоносности площадях Польши. Отмечаются положительные результаты применения в р-не Жуличи предложенного автором нового указателя нефтегазоносности — свободной серы. А. Егоркин

77096. Геохимическое обследование природного газа близ города Яндзу, префектура Сидзуока. Мотодзима, Маки, Мицунаси (Motojima Koji, Maki Shin'ichi, Mitsunashi Takashi), Тисицу тэсасё хококу, Rept. Geol. Surv. Japan., 1957, № 174, 41, pp., ill.) (японск.; рез. англ.).

Основные скопления природного газа в данном районе связаны с морскими миоценовыми образованиями. Хим. состав газа (в об. %): CH_4 88—98, CO_2 0,5—1,5, N_2 2—11. Подземные воды вблизи газовой залежи характеризуются большими кол-вами Cl^- , Ca^{2+} и малыми кол-вами Fe, Mg^{2+} , J^- , HCO_3^- , CO_2 , NH_4^+ и органич. в-ва. В зап. части третичного региона газ выбрасывается вместе с соленой водой, содержащей большие кол-ва J^- , HCO_3^- , CO_2 , NH_4^+ и органич. в-ва. Р. Хмельницкий

77097. Анализ болотного газа как индикатора активности осадков в долине реки Желивки. I. I. Методика и результаты качественного анализа. Чута, Вординклерова (Rozbor bahenního plynu jako indikátor hodnocení činnosti sedimentů na údolní nádrži na Zelivce. I. Metodika a výsledky kvalitativního rozboru. Čuta J., Vorderwinklerová H.), Českosl. hyg., 1957, 2, № 7, 417—425 (чешск.; рез. русск., англ.).

Проверен на практике и признан годным для полевых условий метод определения составных частей болотного газа при помощи абсорбции и хроматографич. разделения. Анализ болотного газа может служить индикатором для качества оценки осадков. Г. Воробьев

77098. Краткий геологический очерк месторождений природных сорбентов южной части Советского Дальнего Востока. Устиновский Ю. Б., Сахно В. Г., Тр. Дальневост. фил. АН СССР, 1958, вып. 3, 10—40

На территории Приморского и южной части Хабаровского краев выделяются 2 генетич. группы месторождений природных сорбентов: 1) вулканогенные

образования — пепловые и агломератовые туфы; 2) осадочные породы — диатомиты, трепелы, глинистые продукты коры выветривания магматич. пород. Приводятся краткие геолого-минералогич. характеристики ряда месторождений и хим. состав сырья по литературным данным.

В. Кудряшова
77099. Тридимит из горы Вжар близ Чорштына.

Гайда (Trydymit z góry Wżar pod Czorsztynem. Gaida Eugenia), Arch. mineralog., 1957, 20, № 1—2, 85—93 (польск.; рез. русск., англ.)

Описаны результаты исследования кристаллов α -тридимита из пород. Ассоциирующие минералы: кальцит и шабазит. По данным рентгеноструктурного анализа минерал имеет следующие размеры элементарной ячейки: a 9,98, b 17,26, c 8,18 Å. Уд. в. 2,18. Спектрографич. анализ показал присутствие следующих элементов в порядке уменьшения содержания: Si, Al, Na, Fe, Mg, Mn, Ca, Pb.

А. Егоркин
77100. Проблема растворения и осаждения. Кальциевый и фосфорный циклы в образовании пещер. Нейберг, Грауэр (The problem of solubilization and precipitation and the calcium and phosphorus cycle in cavern formation. Neuberger C., Grauer Amélie), Experientia, 1957, 13, № 10, 391—393 (англ.; рез. нем.)

Разрабатывается механизм цикла Ca—P при образовании сталактитов в пещерах. По мнению авторов, в основе процессов образования сталактитов и кальцификации костей и зубов лежат одинаковые проблемы растворения и переноса таких в-в, как $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaCO_3 . Описана модификация хим. метода определения P в присутствии Si.

Н. Лурье
77101. Изменение пепла у фумаролы № 1 (Долина Десяти Тысяч Трубок, Аляска) под действием галоидоводородных кислот. Лавринг (Halogen-acid alteration of ash at Fumarole No. 1, Valley of Ten Thousand Smokes, Alaska. Lovering T. S.), Bull. Geol. Soc. America, 1957, 68, № 12, Part 1, 1585—1603 (англ.)

Проведены колич., спектрографич., хим., рентгенографич. анализы образцов вулканич. пепла и пемзы, взятых у выхода фумаролы. В качестве основных компонентов обнаружены SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO, MgO, CaO , Na_2O , K_2O , H_2O^- , H_2O^+ , TiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl, F, MnO. В зоне I (2,5 см) концентрируются Pb, Zn, Cu, As, Cl, F, SO_4 , в зонах II—IV (~60 см) — Ni, Co, B, Sc; CO_2 отсутствует во всех зонах. Превращение минералов (магнетит, гематит, гетит, серицит, опал, монтмориллонит, каолинит) под влиянием вулканич. эманации, содержащей галоидоводородные к-ты (в пробах 1917 г. содержание HCl в газе фумаролы равнялось 0,024%, HF 0,003%; см. Allen E. T., Zies E. J., Nat. Geog. Soc., Contributed Tech. Papers, 1923, 1, Katmai Ser. № 2, 75—155), отличается от превращения под действием H_2SO_4 главным образом увеличением потерь SiO_2 относительно Al_2O_3 .

А. Чемоданов
77102. Опыт гидрохимических исследований в Прииртышском районе Рудного Алтая. Свешников Г. Б. В сб.: Геохим. поиски руд. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 280—285

Гидрохимические исследования проводились на 4 месторождениях Березовско-Белоусовской рудоносной полосы, приуроченной к Прииртышской зоне смятия. Наибольшей распространенностью пользуются воды, развитые на контакте коренных пород с наносами. Всего исследовано 250 проб, взятых из 150 пунктов (источники, скважины, колодун), на территории ~ 500 км². Тяжелые металлы — Cu, Zn, Pb — определялись полярографически с предварительным концентрированием проб при помощи катионита (вофатит марки KS). Чувствительность $1 \cdot 10^{-6}$ г/л, воспроизводимость $\pm 2,5-3 \cdot 10^{-6}$ г/л. Установлено фоновое со-

держание в водах (10^{-6} г/л) для Cu 4,0, Pb 6—8, Zn 1—1,2. На участке развиты воды гидрокарбонатно-хлор-натриевого типа; pH 7,15—7,8; минерализация (M) < 10 мг-экв/л. Воды гидрокарбонатно-сульфатного типа имеют незначительное распространение. М также ~ 10,0 мг-экв/л, pH 6,95—7,55. В водах некоторых скважин, пересекающих рудные тела, в водах родников, удаленных на 200—300 м, а в некоторых случаях до 2 км от месторождений, обнаружены некоторые аномалии (в 10^{-6} г/л): Pb 1,5 и 3; Cu 1,5; Zn 2,1 и 5,6; в нескольких км от месторождения № 1 выявлены 2 аномальных участка с Pb 1,6, Cu 1,3, Zn 5,0. Ем колеблется в водах месторождений от 435 до 260 мг. Таким образом, ореолы рассеяния в условиях глубокого залегания рудных тел и слабой зоны окисления также могли быть зафиксированы при помощи геохим. методов.

Л. Флорова
77103. Содержание аммония и азотной кислоты в дождевой воде округа Лоренсу Маркш (Бразилия). Перейра-Котинью (A composição da água da chuva em amônia e ácido nítrico na região de Lourenço Marques. Pereira Coutinho L.), Gaz. agricultor, 1957, 9, № 100, 258—261 (португ.)

Систематическими анализами показано, что в дождевой воде содержится в среднем 0,37 г/м³ NH_3 и 2,2 г/м³ HNO_3 независимо от времени года. Кол-во связанного азота, попадающего вместе с дождем на 1 га площади, является, таким образом, линейной функцией кол-ва выпадающих осадков и достигает максимума в дождевые месяцы (январь—март). В течение года при кол-ве осадков 750 мм в год на 1 га приходится в итоге 16,5 кг HNO_3 и 2,8 кг NH_3 . Указывается, что в большинстве сев. областей страны это кол-во значительно выше.

В. Шекин
77104. Новые данные по газонасыщенности подземных вод палеогеновых горизонтов Центрального Предкавказья в связи с вопросами формирования газовых залежей. Корценштейн В. Н., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 3, 573—576

Методика изучения газонасыщенности подземных вод заключалась в отборе глубинных проб воды спец. пробоборником с последующим выделением растворенного газа и его исследованием. Изучались объемы свободного и растворенного газа, состав, пластовая т-ра, минерализация пластовых вод, давление насыщения. Исследовано 300 глубинных проб по 50 скважинам. В результате выделено 2 горизонта разной газонасыщенности. Воды палеогеновых горизонтов имеют упругость растворенных газов 30—80 атм и состав (в %): углеводородные газы 80—90, в том числе тяжелые углеводороды 5—8. Воды хахумского горизонта состоят в основном из метана с упругостью 50—140 атм. По данным давления насыщения сделан вывод, что газовые залежи нижнепалеогеновых горизонтов находятся в стадии разрушения, а газовые залежи хахумского горизонта — в состоянии роста. Приводятся схемы изменения общей упругости растворенных газов для обоих горизонтов.

М. Элинсон
77105. Условия формирования углекислых содовых вод Балейского рудного месторождения. Новик-Качан В. П., Сов. геология, 1958, № 3, 124—129

Описываемое месторождение находится в Восточном Забайкалье и расположено в небольшой эрозивно-тектонич. депрессии, склоны и фундамент которой сложены сланцами и гранитоидами палеозоя, туфами и порфиритами верхней юры. Выполняющая депрессию осадочная толща представлена песчаниками и конгломератами нижнего мела, третичного возраста и аллювием. Тектонич. строение очень сложное; выделяются несколько крупных и ряд мелких разломов. Развиты 2 водоносных горизонта: I — грунтовые воды рыхлых отложений, минерализация (M) обычно 350—

0, Рb 6-8, карбонатно-серпентинизация сульфатного минерала, М так и некоторых других родственных случаях, некоторые Zn 2,1 и 5,8; выявлены 5,0. Ед ко-260 м. Таких глубокого скелета таинственности геолог. Л. Флерова (Бразилия), da água da Louren- Gaz. agri-

что в дожд-
/м³ NH₃ и
да. Кол-во
дождем на
линейной
доставляет
р-м (март).
в год на
2,8 кг NH₃.
тей страны
В. Щекни
ти подзем-
нального
мирования
Н., Докл.

подземных
воды спец.
ем раство-
с объемам
пластовал
ние насло-
го 50 сква-
та разной
горизонтов
—80 атм и
в том чис-
ского горя-
прутостью
ния сделав
овых горя-
азовые за-
оста. При-
к раство-
Элинсон
к содовых
Новик
124—129
в Восточ-
эрозивно-
которой
я, туфами
депрессия
и возраста
ное; выде-
разломов.
вые воды
точно 350—

400 мг/л; II — высоконапорные трещинные воды; среди них выделено 3 участка: 1) Восточный блок, воды напорные, М до 500 мг/л, дебит ~ 16 л/сек, присутствует H₂S, т-ра 0,2—3,8°; 2) Рудный блок, воды повышенной М 1,28—7,7 г/л, обогащенные CO₂ до 2,4 г/л; обнаружены выходы сухих углекислых струй; 3) Западный блок, воды малой М, присутствует H₂S. Формирование углекислых вод связывается с постмагматическими процессами, при этом большое значение имели процессы каолинизации и адуляризации; под влиянием выделяющейся из недр CO₂ разрушались полевые шпаты, из них выносились в виде гидрокарбонатов или карбонатов щелочи и щел. земли, влиявшие на хим. состав подземных вод; небольшие кол-ва К в водах свидетельствуют о том, что К не переходит в р-р, а идет на образование новых минералов.

Л. Флерова

77106. К характеристике минералогического состава гидроксидной толщи Челкарского поднятия. Лобанова В. В., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 6, 1180—1182

При изучении кернов скважин, пробуренных на Челкарском поднятии (Казахстан), выявлено несколько групп соляных минералов. Минералы группы галлоидов (галит, сильвин, карналлит) являются основными породообразующими минералами. Из сульфатов наиболее распространены гипс и ангидрит, слагающие верхнюю часть разреза поднятия. Ангидрит обнаружен также в бороносной породе и в каменной соли. В каменной соли и сильвините встречается погидратит. В боратит-кизеритовой породе обнаружены кизерит и эпсомит. В ангидрит-гипсовой толще найден целестин. По гипсу этой толщи развивается гидроборатит. В толще каменной соли встречаются бороносные горизонты, где породообразующим минералом является боратит. Пинноит и ашарит обнаружены в каменной соли, сассолин — в гипсовой толще. Минералы группы карбонатов встречаются в виде примесей.

Г. Волков

77107. Подземные воды межгорных впадин Киргизии и перспективы их использования. Григоренко П. Г., Тр. Ин-та геол. АН КиргССР, 1957, вып. 9, 175—203

Приведена общая гидрогеологич. характеристика межгорных впадин, общее число которых достигает 24. Все они сложены преимущественно осадками кайнозоя, разного генезиса и состава (пролювий, аллювий, делювий, озерные, болотные и ледниковые отложения). Выделены 3 основных геоморфологич. комплекса: I окраинные впадины Тянь-Шаня (Чуйская, Таласская, Иссык-Кульская и Ферганская котловины). Подземные воды четвертичных отложений относятся к типу грунтовых, местами они приобретают напорный характер. Минерализация (М) в зависимости от гидрогеологич. типа залегания грунтовых вод от 0,5 до 1-3 г/л, местами она повышена и достигает 10—15 г/л, уд. расходы скважин колеблются в пределах 1-10 л/сек. II. Горный комплекс впадин (сюда относятся ~ 11 впадин). Подземные воды не образуют единого гидрогеологич. бассейна, здесь преобладают разрозненные потоки грунтовых вод, большое влияние имеет вечная мерзлота. Все впадины являются замкнутыми. Водобильность их значительно меньше, М очень пестрая. III. Предгорный комплекс впадин, занимающий по геологич. и гидрогеологич. условиям промежуточное положение между I и II комплексами. Водобильность средняя, уд. дебиты достигают 1-5 л/сек, М до 1,0, реже 1,2—1,6.

Л. Флерова

77108. Комплексное исследование грунтов северо-западной части Тихого океана. Розенберг Л. А., Мефедова Н. А., Микробиология, 1958, 27, № 2, 214—220 (рез. англ.)

В сев.-зап. части Тихого океана изучалась взаимосвязь между численностью бактерий, биомассой донных животных и хим. режимом в поверхностном слое грунта (0—2 см). Донные отложения сев. зоны этой части океана более богаты зооорганизмами и биогенными элементами, чем его тропич. зона. Численность бактерий в этих зонах приблизительно одинакова. Грунты, богатые донными животными, содержат больше бактерий, а также биогенных элементов, чем грунты с меньшей биомассой животных. Численность бактерий, биомасса зооорганизмов и конц-ия биогенных элементов в грунтах уменьшаются по мере удаления от берега, а также с возрастанием глубины. Кол-во бактерий в грунтовой колонке уменьшается, а кол-во аммиака возрастает по вертикали. В. Красинцева

77109. Подземные воды южной части Читинской области. Орлова Л. М. В сб.: Материалы по подземн. водам Вост. Сибири. Иркутск, 1957, 33—44

На описываемой территории выделено 5 р-нов, различных по условиям стока и питания подземных вод, и приведены их краткие гидрогеологич. характеристики. Сложное геологич. строение и тектоника позволяют говорить только об отдельных водоносных комплексах пород: I — рыхлые породы с порово-пластовыми водами; II — плотные сцементированные породы с порово-трещинными и трещинными водами и III — скальные породы с трещинными водами. I комплекс объединяет отложения аллювия, делювия и элювия. Воды гидрокарбонатные, кальциевые, иногда гидрокарбонатно-сульфатные. Минерализация (М) (г/л) 0,115—0,800; с севера на юг наблюдается смена типов М от гидрокарбонатного до сульфатно-хлоридно-натриевого. II комплекс — осадочные породы юрского, мелового и третичного возраста, представленные песками, песчаниками, линзами бурого угля и рыхлыми конгломератами. Воды преимущественно пресные, М < 1 г/л, гидрокарбонатно-кальциевые, гидрокарбонатно-натриевые и сульфатно-гидрокарбонатно-кальциевые. III комплекс — интрузивные и метаморфич. породы палеозоя и мезозоя, тип М и степень водобильности их весьма различны. М колеблется в пределах 0,2—0,6 на севере до 1—2 на юге описываемой территории. Минер. воды области представлены в основном холодными гидрокарбонатно-кальциевыми источниками, газифицированными CO₂; источники (И) приурочены к тектонич. линиям нарушений. Кроме того, описаны И двух районов: Борзинского, М 2,6—7,8, со своеобразными типами М и Зачуйского, в верховьях рек Ингоды, Чикоя, Онона, в котором находятся Улунские термальные И (12 выходов) с т-рой 28—31°, газифицирующие H₂S; М 0,4; в воде обнаружены Мо, Li, Sr, В; Былинский И с М 0,24, т-ра 42—43°, газифицирующий H₂S; в нем обнаружены Мо, Cu, Li, В и отмечена повышенная радиоактивность.

Л. Флерова

77110. Дикит из Осельца. Хробак (Dikit z Osieca. Chrobak Ludwik), Arch. mineralog., 1957, 20, № 1—2, 75—83 (польск.; рез. русск., англ.)

Описан дикит, найденный автором в р-не Осельца (Карпаты) по трещинам магурского песчаника, не полностью заполненным кальцитом. Он представлен плиткообразными шестигранными кристаллами, удлиненными в одном направлении (длина до 0,3 мм). Хим. состав оптич. порошка (в %): SiO₂ 46,37, Al₂O₃ 39,94, CaO 0,24, MgO 0,03, H₂O+¹¹⁰ 13,92, H₂O—¹¹⁰ 0,08, сумма 100,59, соответствующий минералом группы каолинита Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O.

А. Егоркин

77111. Соленость грунтовых растворов Берингова моря. Бруевич С. В., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 4, 767—770

Исследование солености захороненных морских вод, пропитывающих осадки Берингова моря, производилось в пятом рейсе «Вятязя» в 1950 г. Хлорность

отпрессованных грунтовых р-ров определялась как в верхнем слое осадков (10 см), так и в глубинных горизонтах из монолитов длиной до 16 м. Анализ результатов определений дает возможность сделать вывод, что в течение верхней половины четвертичного времени хлорность вод в глубоководной части была близка к современной океанской или превышала ее на 0,1—0,3%.

Т. Попова

77112. Осадки Карского моря. Горшкова Т. И.,

Тр. Всес. гидробиол. о-ва, 1957, 8, 68—99

Определялись органич. С, карбонатная CO_2 , Mn, P, Fe и нерастворимый остаток. По карте распределения Mn в верхнем слое осадков Карского моря выделено 3 участка с содержанием в осадках Mn > 1%, совпадающие с пятнами глинистого ила; наибольшее содержание Mn (1,44%) в осадках завайгачского участка. В области распространения желтоватых и коричневатых осадков содержится Mn (в %): в глинистом иле 0,7, иле 0,164—0,196, песчаном иле 0,18—0,066, илистых песчанниках < 0,03. Наибольшее содержание Fe, растворимого в 10%-ной HCl (> 10% Fe_2O_3), совпадает с пятном глинистого ила. Наибольшим содержанием фосфора (0,9%) характеризуется коричневый зернистый ил. Карбонатный CO_2 во всех осадках от 1,15 до 0,09%; органич. в-ва в верхнем слое 1,99—0,27%. Кол-во нерастворимого остатка является величиной, обратной кол-ву Mn, Fe и P; наименьшее его кол-во (> 70%) приходится на пятно глинистого ила; наибольшее — содержится в песках и илистых песках, содержащих кварц.

С. Теплицкая

77113. Солевой состав Черного моря. Скопинцев

Б. А., Губин Ф. А., Воробьева Р. В., Вершинина О. А., Докл. АН СССР, 1958, 119, № 1, 121—124

Концентрация всех компонентов в воде Черного моря возрастает от поверхности ко дну. Соотношение (Na + K): Cl мало изменяется по вертикали и близко к его значению в океане. Для коэф. HCO_3^- : Cl и Ca: Cl характерны наиболее значительные изменения по вертикали. По сравнению с морской водой среднее значение HCO_3^- : Cl увеличено на 160%, а Ca: Cl на 12%; SO_4^- : Cl значительно уменьшается по вертикали, но в среднем мало отклоняется от SO_4^- : Cl в морской воде. Различия значений большинства рассмотренных коэф. по сравнению с морскими объясняются влиянием речного стока, а также биохим. и хим. процессами. Исходя из современных представлений о водн. балансе и составе воды Черного моря, авторы рассчитали, что для сохранения равновесных конц-ий Ca^{2+} и HCO_3^- из черноморской воды должно ежегодно выпадать ~ 30% Ca, вносимого в Черное море реками (5,4 · 10⁶ т). Хемогенная садка CaCO_3 протекает главным образом в прибрежной области.

В. Красинцева

77114. Ниобий в морской воде. Карлайл, Хаммерстон (Niobium in sea-water. Carlisle D. B., Hammerstone L. G.), Nature, 1958, 181, № 4614, 1002—1003 (англ.)

Наличие Nb обнаружено в некоторых видах асцидий. Предположено, что асцидии получают его из морской воды. При исследовании морской воды на содержание Nb применен хроматографич. метод определения с предварительным соосаждением Nb с Fe^{3+} из пробы воды объемом ~ 20 л. Полнота осаждения, проверенная при помощи радиоактивного изотопа Nb^{95} , оказалась равной ~ 80%. Содержание Nb в пробе поверхностной нефильтрованной воды, отобранной летом на Международной гидрографической станции E1 (~ 40 км к Ю.-З. от Плимута), оказалось равным 0,01—0,02 γ/л. После фильтрования воды через бумажный или тонкий фарфоровый фильтр Nb обнаружено не было. В воде Плимутского пролива в нефильтрованной пробе обнаружено 0,05—0,1 γ/л Nb, в фильтрованной 0,005 γ/л.

Т. Попова

77115. Гидрохимия района Курило-Камчатской глубоководной впадины. Сообщение I. Некоторые вопросы гидрологии и химии нижней субарктической воды в районе Курило-Камчатской впадины. Сметанин Д. А., Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1958, 27, 22—54

Из трех генетически различных слоев воды в районе Курило-Камчатской впадины средний (от 200 до 1400 м) слой нижней субарктич. воды соответствует промежуточному слою максим. т-ры (3,4—2,1°), слою минимума O_2 (1—0,4 мл/л) и максимума фосфатов (80—100 мг P на 1 м³). Условия формирования хим. облика вод позволяют применять хим. характеристики при анализе движения вод. Нижняя субарктич. вода поступает в район впадины из Берингова моря с Камчатским течением. Основную роль в трансформации воды играет горизонтальный обмен с охлаждаемыми водами мелководий. Коэф. обмена на глубине 300—500 м равен $3 \cdot 10^7$ ед. CGS. Искривления изолиний хим. характеристик вдоль впадины вызваны системой горизонтальных течений. Анализ колебаний гидрохим. характеристик БПК, содержания PO_4^{3-} позволяет считать предположение о стационарности условий на средних глубинах в районе впадины обоснованным, хотя по распределению т-ры и солёности нестационарность слабо заметна.

Т. Попова

77116. О формах железа в осадках Черного моря.

Страхов Н. М., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 4, 803—806

Для проверки господствующего среди геологов мнения, что единственной аутигенно-минералогич. формой железа в Черном море являются сульфиды: гидротроилит ($\text{Fe}_{\text{гидр}}^{2+}$) и пирит ($\text{Fe}_{\text{пир}}^{2+}$), проделаны анализы на формы Fe проб глубоководных илов, отобранных на 18 станциях вдоль Кавказского побережья на глубинах от 50 до 1625 м. Результаты анализов позволили установить следующие факты: во всех образцах осадков, кроме сульфидов железа, присутствует закисное карбонатное или легтохлоритовое Fe, причем содержание $\text{Fe}_{\text{пир}}^{2+} + \text{Fe}_{\text{гидр}}^{2+}$ в прибрежной зоне составляет лишь 2—3%, а в отложениях сероводородной зоны от 38—44% до 6—8%; намечается зависимость содержания $\text{Fe}_{\text{гидр}}^{2+} + \text{Fe}_{\text{пир}}^{2+}$ от суммы органич. в-ва в осадках и от петрографич. типа осадков; глубоководные отложения сероводородной зоны Черного моря по соотношению аутигенных форм Fe не отличаются от отложений морских бассейнов с нормальным кислородным режимом. Причиной отмеченных фактов является то, что Fe мигрирует в реках и вносится в море главным образом в виде механич. взвесей гидроокислов и других минералов, представляющих мало реакционноспособную форму Fe, а не в виде р-ров.

Т. Попова

77117. Минеральные воды Иркутской области и БМАССР и задачи дальнейшего их изучения. Трачук В. Г. В сб.: Материалы по подземн. водам Вост. Сибири. Иркутск, 1957, 81—101

В результате изучения минер. вод выделены отдельные гидрогеологич. провинции. I — Хлоридные натриевые и сульфатные воды (южн. часть Сибирской платформы и Иркутская обл.); воды хлоридного типа приурочены к отложениям нижнего кембрия, залегают на больших глубинах и представляют собой конц. рассолы с выделением газов N_2 и CH_4 , выходы приурочены к зонам тектонич. нарушений, т-ра 4—23°, минерализация колеблется в пределах 7,3—329 г/л, в ряде скважин отмечены Br 0,6—4,5 г/л и H_2S 2—25 мг/л, рассолы на глубине 1000 м имеют т-ру > 20°; воды сульфатного типа приурочены к неглубоко залегающим загипсованным породам нижнего кембрия, их

атской гау-
которые ре-
арктической
ины. С.ме-
СССР, 1958,

оды в райо-
(от 200 до
ответствует
2,4°), слою
а фосфатов
вания хим.
рактически
субарктич.
гова моря с
трансформа-
с охладж.
на глубине
ения изоло-
изваны си-
колебаний
я РО₂ — за-
рационарности
падины ве-
и солено-
Т. Попова
ного моря.
3, 118, № 4.

ологов мно-
логич. фор-
иды: гидро-
проделаны
х илов, ото-
ого побере-
ты анализ
а, во всех
а, присутст-
ристовое Fe,
в прибреж-
отложениях
; намечает-
Fe (шпр) от
графич. типа
водородной
аутигенных
орских бас-
инов. Причи-
Fe мигри-
образом в
тих минера-
испособную
Т. Попова
области в
ения. Та-
емн. водам

делены от-
Хлоридные
Сибирской
идного типа
с собой кон-
ыходы при-
тра 4—23°
и H₂S 2—
т-ру >20°;
глубоко зале-
кембрия, их

минерализация достигает 2—10 г/л. II — Углекислые и термальные воды (Восточный Саян, Байкальский хр., Забайкалье; здесь развиты преимущественно изверженные и метаморфич. породы докембрия, встречены базальты третичного и четвертичного возраста): 1) углекислые гидрокарбонатные щел.-зем. воды, холодные, кол-во CO₂(своб.) 0,3—4,8; 2) термальные натриевые воды, преимущественно сульфатные и хлоридно-сульфатные, минерализация до 1 г/л, т-ра от 20—25 до 70—75°, газы почти нацело состоят из N₂; 3) холодные источники повышенной радиоактивности, минерализация 0,1—0,4, воды гидрокарбонатные щелочноземельные. Описан ряд крупных источников этих областей. Л. Флерова

77118. Подземные воды и минеральные источники Восточной Сибири. Толстихин Н. И. В сб: Материалы по подземн. водам Вост. Сибири. Иркутск, 1957, 7—32

В гидрогеол. отношении в пределах Восточной Сибири выделено две обширные территории: I — Восточно-Сибирский артезианский бассейн (Б) со сложной структурой и II — система складчатых областей различного возраста, окружающих Восточно-Сибирский Б. В строении Восточно-Сибирского Б принимали участие породы различного возраста от кембрия до четвертичных. Внутри Б выделяется ряд более мелких. 1. Тунгусский; широко развиты соленые воды и рассолы, значительная часть грунтовых и пресных артезианских вод проморожена, мощность мерзлой зоны на севере р-на достигает нескольких сот метров. В области развития траппов приурочены пресные трещинные воды. 2. Хатангский Б; широкое распространение имеет мощная мерзлая зона, развиты воды различных типов. 3. Якутский Б; мощность мерзлой зоны 0,5 км. Воды соленые и пресные, на юге и юго-западе встречаются воды, обогащенные В и Вг; напр., в сев. на р. Намане из пород нижнего кембрия получена вода с минерализацией (М) 300 г/л и содержанием Вг 3,63 г/л, В 0,2 г/л. Отмечается широкое развитие верхней зоны пресных вод в мезозое; в ряде точек вскрыты пресные воды на глубинах >1000 м (Якутск, Вилюйск). 4. Ангара-Ленский Б; на больших глубинах встречены воды с большим кол-вом Вг; напр. состав воды с глубины 1650 м из Осинской скв., Иркутская обл. (г/л): М 351,9, Вг 5,77, К 14,47; НВО₂ 0,9. Водоносность траппов, развитых в этой области, непостоянна; в большинстве случаев дебиты небольшие. К системе складчатых областей относятся несколько складчатых горных областей и Анабарский массив. Сведения по гидрогеологии очень скудные, наиболее изучены Алданская и Восточно-Сибирская области. В Алданской широкое развитие имеют пресные трещинные воды гранитов и гнейсов, с высоким давлением; мощность таликовой зоны 50—150 м. Восточно-Сибирская область включает несколько более мелких гидрогеол. областей, где развиты различные типы вод. В Прибайкальском Б встречены горячие пресные напорные воды, известные многочисленные щелочные и горячие источники с т-рой 50—80°, М слабая, источники часто газифицируемые. Среди них можно назвать такие источники, как Дарасун, Аршан Тунгусский и др. Л. Флерова

77119. Гидрохимия подземных вод Восточной Сибири в перспективе этой территории в отношении некоторых полезных ископаемых. Зайцев И. К. В сб.: Материалы по подземн. водам Вост. Сибири. Иркутск, 1957, 102—114

На описываемой территории выделено 3 типа регионов в соответствии с гидрогеол. и гидрохим. условиями. I. Складчатые области (горные хребты Предбайкалья и Забайкалья, Енисейский кряж, Таймыр, Анабарская и др.); в целом для них характерно

развитие пресных вод с минерализацией до 1 г/л, тип гидрокарбонатный, обычно кальциевый; на основе данных ряда буровых скважин автор предполагает, что мощность зоны пресных вод очень велика — до 1000 м; хлоридные воды известны в южных засушливых областях Забайкалья и на окраинах складчатых сооружений севера. II. Бассейны межгорного типа (Байкальская, Селенгинская, Тункинская и др.); большинство их изучено до глубины 200—300 м, иногда до 800 м; тип воды гидрокарбонатный кальциевый, реже натриевый. III. Бассейны платформенного типа (Тунгусский, Якутский, Ангара-Ленский и др.); в геол. строении принимают участие засоленные породы кембрия, поэтому на большей части Сибирской платформы пресные воды распространены до глубины 150—300 м, ниже переходящие в солончатые, а затем в рассолы, минерализация которых достигает 100—400 г/л; воды содержат (в г/л): Вг 1,0—3,0, К 2,0—4,0, В до 0,3. Растворенные газы состоят из H₂S, N₂, CH₄. На основании данных гидрохимии Сибирской платформы сделаны некоторые выводы о перспективности этой территории в отношении пресных и минер. вод, рассолов на В и К и нефтеносности. Л. Флерова

77120. Мышьяк в грязях минерального источника Пфара Зейерлинг (Марианские Лазни). Пацал (Arsen v kalu z kyselky Pfarr Sauerling (Mariánské Lázně). Pácal Zdeněk), Casop. mineral. a geol., 1958, 3, № 1, 115—116 (чешск.; рез. нем.)

В лимонитовых грязеподобных осадках (35% Fe на сухое в-во) источника обнаружено 0,22% As со следами Ni, Co и Cr. Источник приурочен к ю.-з. части серпентинитового массива Вольфштейн (область распространения амфиболитов). Породы этого массива содержат 0,1—0,25% Ni. Предполагается, что воды источника поднимаются по зоне нарушения с более поздней гидротермальной минерализацией. Грязи аналогичного минер. источника в соседней области As не содержат. Г. Воробьев

77121. О типах терм Саяно-Байкальской горной страны. Ткачук В. Г., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 6, 1176—1179

Термальные источники Саяно-Байкальской горной страны приурочены к крупным тектонич. разломам. Выходы источников преимущественно связаны с изверженными или метаморфич. породами. Разнообразие состава термальных вод заставляет предполагать, что они формируются в различных глубинных зонах. Намечаются зоны формирования в следующей последовательности: а) гидрокарбонатные, б) сульфатные и в) хлоридно-сульфатные термы. Повышенное содержание Cl в гипертермальных водах наиболее глубокой зоны и наличие во многих из них Pb, Sn, Li, В, Cu, As и других элементов указывает на связь терм с глубинными магматич. очагами. Для зон хлоридно-сульфатных и сульфатных терм характерно насыщение их азотом глубинной азотной оболочки. Гидрокарбонатные воды являются результатом разбавления глубинных сульфатных вод вадозными. В районах молодой вулканич. деятельности термы могут обогащаться метаморфич. CO₂. В. Красинцева

77122. Анализ минеральной воды источника Трошки. Ватселлари (Analisi dell'acqua minerale fonte Trocchi Acquasana. Vascellari Francesco), Chimica, 1958, 34, № 3, 107—108 (итал.)

Источник находится на высоте 830 м над уровнем моря, и вода выходит через трубу, проведенную на 10 м внутрь скалы. Т-ра воды 10°. Радиоактивность 2,03 мкюри/л, pH 7,9. Растворенные газы, приведенные к 0° и 760 мм (в см³): CO₂ (своб.) 13,25, O₂ 7,75, N и редкие газы 15,90. Результаты хим. анализа (г/л): K+ 0,00085; Na+ 0,00102; Mg²⁺ 0,00065; Ca²⁺ 0,04911;

Al^{3+} 0,00013; Cl^- 0,00886; F^- 0,00005; SO_4^{2-} 0,00518; HCO_3^- 0,13572; H_2SiO_3 0,00569. Вода классифицируется как слабощелочная. двууглекисло-щелочная. Н. Халатова 77123. Детальное исследование радиоактивности минеральных вод Румынии. Сабо (Ausführliches Studium der Radioaktivität der mineralwässer Rumäniens. Szabó A. (Publ.), Acad. RPR Inst. fiz. atom., 1956, № R/8, 14 S. ill.) (нем.)

Описаны методы и результаты исследования радиоактивности минер. вод, предпринятые Клужским филиалом Румынской академии наук. В водах определены металлы Ra, U, Th, Th, X, мезоторий, радиоторий, U, X и др. Методы определения Rn, металлического Ra, U, Th, изотопов Ra и Th, кроме физ. измерительных операций, содержат ряд радиохим. операций выделения радиоактивных микрокомпонентов из воды. пробы, а также их разделения и перевода в препараты, поддающиеся измерению. Приводятся ф-лы для вычисления кол-ва радиоактивных микрокомпонентов. Наибольшие конц-ии Rn (21,46 микюри) и Ra (49,2 · 10⁻¹² г/л) наблюдались в воде источника Геркулес. Конц-ия Rn в 100 раз превышает необходимую для радиоактивного равновесия (10⁻⁹ Ra на 1 микюри Rn). Автор приходит к выводу, что часть Ra находится в верхних слоях водоносного горизонта в виде сульфатов и карбонатов.

В. Юдина 77124. Бромная вода из Лазарева. Джорич (Бромная вода из Лазарева. Борич Желена), Гласник Хем. друштва, 1957, 22, № 4, 253—256 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Среди воды долины Паннонской низменности в Югославии минер. вода в Лазареве (Банат) выделяется относительно высоким содержанием Br и Cu. По своему составу она является хлоридно-сульфатно-натриевой и содержит (в г/л): Na^+ 3,0759, K^+ 0,0273, NH_4^+ 0,0009, Ca^{2+} 0,1186, Mg^{2+} 0,2861, Fe^{2+} 0,00023, Mn^{2+} 0,00003, Al^{3+} 0,00117, Cu^{2+} 0,000086, Ni^{2+} 0,0000034, Co^{2+} 0,00000005, Cl^- 2,7443, Br^- 0,0200, J^- 0,000225, SO_4^{2-} 3,6551, HPO_4^{2-} 0,000121, NO_3^- 0,0718, HCO_3^- 0,5691, SiO_2 0,0288. Общая минерализация воды 10,5997 г/л; pH 8,0.

В. Красинцева 77125. О составе воды некоторых термоминеральных источников Гаити. Бланке, Моретт (Sur la composition des eaux de quelques sources therminérales de Haiti. Blanquet L., Mme, Morette M. A.), Ann. pharm. franc., 1957, 15, № 11, 611—616 (франц.)

Три термальных источника Гаити являются слабо-минерализованными (от 0,538 до 1,272 г/л) и 1 источник обладает высокой минерализацией. Первый (гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридно-натриево-кальциево-магниевый) находится в области распространения осадочных пород, включающих зоны вулканич. пород; второй (хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатно-натриево-кальциевый) выходит из базальтов; третий (хлоридно-гидрокарбонатно-натриево-кальциевый) связан с известняками, вмещающими андезиты и диориты; четвертый, выходящий из трещины среди известняков, совершенно отличен по составу и минерализации. Он является сероводородным хлоридно-натриевым с минерализацией 12,8 г/л. Содержание H_2S составляет 92,8 мг/л. В составе спонтанного газа содержится (в убывающем порядке) N_2 , CO_2 , CH_4 , H_2S . Вода близка по составу к морской воде, хотя значительно слабее по минерализации. Предполагается, что морская вода инфильтруется через почву и подвергается воздействию биохим. процессов в присутствии органич. в-ва, а также разбавляется метеорными водами.

В. Красинцева 77126. Геохимические исследования минеральных источников в области Тохоку. Часть XV. О группе источников Наруго. Арии, Нагасава (The

geochemical studies on mineral springs in the Tōhoku districts. Part XV. On the Narugo spring group. 2. Arii Kimio, Nagasawa Sin), Sci. Repts Tōhoku Univ., 1956, Ser. I, 39, № 4, 246—249 (англ.)

Изучены горячие воды группы Наруго во вновь пробуренных скважинах и повторно в ранее исследованных выходах. В обоих случаях состав вод является сходным — сульфатно-хлоридным или хлоридно-сульфатным, иногда со значительным содержанием HCO_3^- . Общая минерализация 0,81—2,5 г/л. Содержание Ba^{2+} составляет 0,0093—0,1112 г/л и H_2S до 0,1478 г/л. Повторные исследования показали, как общее правило, снижение содержания Cl^- и SO_4^{2-} , а также изменения в кол-ве H_2S и $S_2O_3^{2-}$. Часть XIV см. РЖХим, 1956, 54284.

В. Красинцева 77127. Геохимическое изучение горячих источников Банпу. Микроэлементы в горячих источниках Банпу. 6. Распределение титана. Коба (Koga Akitō), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 12, 1713—1716 (японск.)

В 37 источниках группы Банпу проведено определение Ti, являющегося переносчиком путем совместного осаждения с Fe. Осадок растворялся в серной к-те, Ti окрашивался с помощью H_2O_2 и определялся колориметрически. Максимум содержания Ti наблюдалось в воде горячего источника Дзюман 298 у/л (источник с содержанием NaCl и $CaSO_4$, t-ра 96,2°, pH 3,7, сухой остаток 5810 мг/л, Fe 3,40 мг/л, Ti/Fe 0,068, Ti/сухой остаток 0,51 · 10⁻²%); максимум содержания Ti наблюдалось в источнике Исоба (12 мг/л), среднее содержание Ti во всех источниках группы 87 у/л. Между содержанием Ti и Fe не отмечено прямой зависимости. В р-нах Мэбан и Дзигоку, с максимум содержанием Ti, в некоторых источниках отношение Ti/Fe крайне мало (до 0,005), в р-не Камэгава это отношение возрастает до 0,289. В среднем по всем источникам это отношение составляет 0,179, отношение Ti к сухому остатку достигает максимума в районе Мэбан 2,22 · 10⁻²%, в среднем по всем источникам Банпу 0,73 · 10⁻²%; Ti обнаруживался в наибольшем кол-ве в кислых источниках (pH < 3). Сообщение 5 см. РЖХим, 1958, 35815.

Л. Левин 77128. К вопросу об углекислых водах Боснии. Геохимическое изучение. Михолич, Мирник (Prilog poznavanju bosanskih kiseljaka. Geokemijska studija. Miholić S., Mirnik K.), Croat. chem. acta, 1957, 29, № 3-4, 445—456 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Изучались углекислые воды, приуроченные к линии разлома, проходящей через Боснию. Возраст пород от карбона до неогена. Т-ра колеблется от 7,5 до 17,8°; в двух местах отмечена повышенная т-ра: 29,4 и 40,9°. Приведено 10 полных хим. анализов вод (г/л). Данные т-ры и состава позволяют предположить неглубокое происхождение вод; повышенное кол-во CO_2 в водах авторы связывают с интрузией диабазов, андезитов и дацитов мелового возраста. CO_2 освобождался из осадочных пород на контакте их с интрузиями по р-ции $CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$. Радиоактивность вод колеблется в пределах 0,194—13,52 ед. махе. Установлено, что воды в отложениях мела и карбона обладают большей радиоактивностью, чем воды других формаций изучаемого р-на.

Л. Флёрова 77129. К методике определения нафтеновых кислот в пластовых водах. Губина Т. Ф., Тр. Всес. нефтегаз. н.-и. ин-т, 1958, вып. 14, 199—204

Ввиду непригодности экстракционно-объемного метода определения для вод с низким содержанием нафтеновых к-т разработан метод приготовления концентратов этих к-т. Процесс концентрирования протекает количественно на свежесаживаемой гидроксидной Fe; десорбент — 0,1 н. р-р $NaHCO_3$. Используя данный метод, автор установил постоянство содержания

the Tōhoku
group. 2.
pts Tōhoku
l.)

вновь про-
исследован-
д является
ридно-суль-
фатом HCO_3^- .
жание B_2O_3
0,1478 г/л.
щее прави-
также заме-
Р. Хмельницкий
Красинцева
источников
и Бабу.
a Akito),
Pure Chem.

ено опреде-
ем совмест-
и в серой
пределении
наблюда-
г/л (источ-
3,2, pH 3,7,
Ti/Fe 0,088,
ержание Ti
среднее со-
7 г/л. Меж-
уемой зави-
ским. содер-
жание Ti/Fe
это отноше-
ем источни-
шение Ti к
ионе Мебан
иам Бабу
ишем кол-во
ение 5 см.
Л. Левин
ах Боснии.
Мирник
Geokemijaka
chem. acta,
из. англ.)
ые к линии
аст пород от
7,5 до 17,8°
29,4 и 40,9°
(г/л). Дав-
жить неглу-
кол-во CO_2

й диабазов,
 CO_2 освобож-
их с интруз-
 CO_2 . Радио-
94—13,52 ед.
мела и кар-
но, чем воды
Л. Флерова
овых кислот
Всес. нефте-

ьменного ме-
канием наф-
ления кон-
ания проте-
гидроокиси
дользу дан-
во содержа-

ни нефтяных к-т в пластовых девонских водах 0,2—0,3 мг/экв/л. На некоторых площадках Ромашкинского нефтяного месторождения и площадях Туймазинской группы относительное содержание нефтяных к-т увеличивается от центра к периферии по мере приближения к разрезающему ряду нагнетательных скважин. Сделан вывод, что увеличение содержания нефтяных к-т в водах является следствием улучшения растворяющих свойств первоначальной пластовой воды, вследствие ее опреснения и, с другой стороны, свидетельствует о наступлении новой стадии в состоянии окислительно-восстановительной системы нефть — вода — порода.

Р. Хмельницкий
77130. Джарташские углекислые воды. Кадыров В., Казиев К., Изв. АН КиргССР, 1958, вып. 5, 79—88

Джарташские углекислые воды находятся в долине Джарташ, в 100 км от г. Фрунзе. Район выхода источников представлен сильно метаморфизованными и изверженными породами. Все воды являются гидрокарбонатно-кальциево-магниевыми с минерализацией от 1,09 до 1,57 г/л. В воде источника № 1 содержится: NH_4^+ 0,0006, Ca^{2+} 0,2401, Mg^{2+} 0,0688, K^+ 0,0035, Na^+ 0,0280, Sr^{2+} 0,0007, Ba^{2+} не обнаружено, Fe^{2+} 0,008, Mn^{2+} 0,00005, Mn^{2+} 0,0010, Cu^{2+} 0,000003, Ni^{2+} 0,000002, Co^{2+} 0,000002, F^- 0,0009, Cl^- 0,0060, Br^- 0,0009, I^- 0,0002, SO_4^{2-} 0,1366, HCO_3^- 0,9903, NO_2^- 0,00008, H_2SiO_3 0,0416, H_2AsO_3 0,000018, HBO_3 0,0156, CO_2 (своб.) 0,062. Ti^{2+} , NO_3^- и HPO_4^{2-} не обнаружены. Общая минерализация 1,5428. pH 5,82. Остальные источники имеют сходный по составу.

В. Красинцева
77131. К вопросу о йоде вод Крыма. Альбова Е. В. Тр. Крым. мед. ин-та, 1957, 18, 218—223

Воды степной части Крыма обогащены J; воды горной части имеют низкое содержание J. Наиболее богаты в этом отношении воды Керченского п-ва (до 5000 г/л). В границах Кировского р-не содержание J понижается и составляет от 46,53 до 8800 г/л. В водах Присивашья и зап. побережья Черного моря наблюдается неравномерное распределение конц-ий J: миним. цифры 1,27—6,26, максим. 50,47—525,5 г/л. В сев. степной части Крыма наиболее бедны J воды области Тарханкутского поднятия (0,03—2,03 г/л). В южн. части степи в воде содержится 2,75—32,34 г/л J, а в отдельных пунктах до 250 г/л. Район предгорья и Горный Крым характеризуются в этом смысле выраженной пятнистостью. В предгорье содержание J составляет от следов до 8,74 г/л, в Горном Крыму миним. цифры 0,36—4,63 г/л, максим. 5,94—33,25 г/л. Выявляется зависимость между содержанием J в водах Крыма и составом пород, площадью их распространения, промываемостью, рельефом местности, климатич. особенностями различных участков.

В. Красинцева
77132. Гидрохимическая зональность артезианских вод Придобруджского прогиба и прилегающего склона Русской платформы. Визуздаев С. Т., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 4, 792—795

В геологич. строении исследованного р-на принимают участие породы различного возраста, от прерозой до неогена, к которым приурочены артезианские воды. Эти воды находятся в зоне затрудненного обмена, и только воды сармата и мзотиса характеризуются активным водообменом. Движение воды в пределах платформенной области происходит на Ю.-В. в области прогиба, на Ю.-В. к Черному морю. Отложениях палеозоя развиты артезианские воды с минерализацией от 20 г/л (на севере и центральной части) до 50 и 100 г/л (в самом Придобруджском прогибе). В юрских отложениях вскрыты рассолы, в меловых и палеогеновых — соленые воды. Установлена гидрохим. зональность: на севере

изучаемой территории воды гидрокарбонатно-сульфатно-кальциевые или натриевые, сменяющиеся к Ю.-З., по мере погружения пластов, водой хлоридно-натриевого типа. Воды сармата и мзотиса большей частью пресные, в Припутской зоне — соленые. Таким образом, выявлена определенная закономерность в распространении гидрохим. зон, которые сменяются с С.-З. на Ю.-В. по мере перехода от платформы к прогибу и от верхних водоносных горизонтов к нижним.

Л. Флерова
77133. Наглядное изображение химического состава минеральных вод. Баньян (Prezentarea sinoptică a compoziției apelor minerale. Bányai János), Rev. med. RPR, 1957, 3, № 6, 22—24 (рум.)

Предложен упрощенный метод графич. изображения хим. состава минерал. вод. Диаграмма представляет собой окружность с вписанным шестиугольником, к углам которого проводят 6 радиусов. 3 радиуса верхней половины предназначаются для указания катионов (1-й радиус для Na, K; 2-й — для Ca, Mg; 3-й — для Fe, Mn, а также As, Li, Au, Ag, Cu, Zn, P), 3 нижних — для анионов (4-й для галогенов; 5-й — для SO_4^{2-} ; 6-й — для HCO_3^-). Процентное содержание данного элемента или группы элементов определяется размером отрезков, исходящих из центра и направленных по радиусу. Под диаграммой указывают характеристику воды и ее радиоактивность, над диаграммой — наименование источника, т-ру воды и общее содержание солей.

Я. Матлис
77134. Содержание кислорода и сероводорода в болотных водах. Гордеева Е. А., Бюл. опытно-научно-исслед. работ Убинск. опытно-мелиор. ст., 1957, № 3, 28—37

Анализ болотных вод Барабы по содержанию O_2 и H_2S в верховодке и грунтовых водах показал, что не только длительное окультуривание, но и первичная обработка почвы улучшают воздушный режим тем больше, чем раньше в году поднята целина. При глубоком промерзании почв воздушный режим резко ухудшается: в образующихся надмерзлотных водах отсутствует или содержится очень мало O_2 и образуется H_2S , что ведет к гибели посевов.

Т. Попова
77135. Об изменении химического состава воды прудов болотного питания Латвийской ССР под влиянием их удобрения (Тезисы доклада). Матисоне М. Н., Тр. Лабор. озеровед. АН СССР, 1958, 7, 147

77136. Исследования горячих источников в районе Гето, в особенности природы их каталитической активности. Суда, Тоёма, Сато, Тоёма, Сэки (Suda Masayoshi, Tohyama Tomio, Sato Kazuo, Tohyama Michi, Seki Kohzaburo), Иватэ игаку дзасси, Iwate igaku zassi, J. Iwate Med. Assoc., 1957, 9, № 3, 270—272 (японск.; рез. англ.)

Экспериментальные исследования показали, что в щел. водах источников главным фактором, влияющим на каталитич. активность (КА) воды, является ион HCO_3^- ; КА солей HCO_3^- уменьшается по ряду Mn, Mg, Na, Ca, Fe; воды источников обогащены растворенным CO_2 и имеют р-цию слабокислую или нейтральную. После отбора пробы и улетучивания из нее CO_2 воды приобретают щел. р-цию и их КА заметно повышается.

Л. Флерова
77137. Методы определения активности ионов натрия в почвах и почвенных растворах. Зырин Н. Г., Орлов Д. С., Вестн. Моск. ун-та. Сер. биол., почвовед., геол., геогр., 1958, № 1, 71—80

77138. Исследования дальневосточных морей и Тихого океана, проведенные Институтом океанологии АН СССР в 1949—1954 гг. Корт В. Г., Тр. Океанограф. комис. АН СССР, 1958, 3, 3—12

77139 К. Хрусталеносные кварцевые жилы и их генезис (На примере изучения Алданских месторождений горного хрусталя). Лазько Е. М., Львов, Львовск. ун-т, 1957, 205 стр., илл., 10 р.

77140 К. Обзор петрографии. Осадочные, метаморфические изверженные породы. Юнг (Précis de pétrographie. Roches sédimentaires métamorphiques et éruptives. Jung Jean. Paris, Masson et Cie, 1958, 314 p., ill.) (франц.)

См. также: Структура, состав и св-ва минералов 77215, 77261, 77291, 77337, 78362. Состав и св-ва руд почв, пород, природных вод, углей 77200, 77202, 77212, 77215, 77219, 77220, 77225, 77230, 77236, 77241, 77244, 77255, 77282, 77292, 77293, 77307, 77338, 77348, 78093, 78095, 78969, 78970. Распределение элементов в природных объектах 30144Бх. Микроэлементы и минералы в живых организмах 78163; 30079Бх, 30080Бх. Синтез минералов 76560

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор А. И. Бусев

77141. Аналитическая химия и спутник.— (Analytical chemistry and the satellite.—), *Analyt. Chem.*, 1958, 30, № 4, Part 1, 15a—17a, 20a, 22a, 24a, 26a (англ.)

77142. Контроль правильности серийных анализов. Дёрфель (Richtigkeitskontrolle von Serienanalysen. Doerffel Klaus, *Chem. Techn.*, 1958, 10, № 3, 151—152 (нем.))

Указывается на возможность применения точечных контрольных диаграмм при определении двух поправок, одна из которых исключает постоянную ошибку, не зависящую от конц-ии анализируемого компонента, другая исключает ошибку, изменяющуюся пропорционально конц-ии анализируемого компонента. На примере с фотометрич. определением Си, с помощью дисперсионного анализа показано, что постоянная ошибка не изменяется во времени. В. Налимов

77143. Статистический контроль химического анализа в применении к определению азота методом Деварда. Лакруа, Бюга, Марс (Le contrôle statistique en chimie analytique. Application au dosage de l'azote par la méthode Devarda. Lacroix Yves, Bugat Nives, Mars Jack), *Mém. poudres*, 1957, 39, 450—468 (франц.)

На примере определения N в нитроцеллюлозе показана эффективность применения точечных контрольных диаграмм для текущего контроля надежности результатов анализа. Контрольные диаграммы строились по данным периодич. проверки титра и результатам анализа двух контрольных образцов. На диаграммах по оси абсцисс наносились номера последовательных серий определений, а по оси ординат — средние значения и квадратичные ошибки, полученные для серий из пяти определений, выполненных в течение недели. В. Налимов

77144. Замещенные бензидина и родственные соединения как реактивы в аналитической химии. Часть XIV. 3-бром- и 3,3'-дибромбензидин как редокс-индикаторы. Белчер, Наттен, Стивен (Substituted benzidines and related compounds as reagents in analytical chemistry. Part XVI. 3-bromo- and 3:3'-dibromobenzidine as redox indicators. Belcher R., Nutten A. J., Stephen W. I.), *J. Chem., Soc.*, 1958, June, 2336—2338 (англ.)

Показано, что 3-бром(хлор)- и 3,3'-дибром(дихлор)-бензидины дают в присутствии разб. минер. к-т более устойчивые интенсивные окрашивания со многими окислителями, чем соответствующие диаминопроизводные бензидина, и в отличие от 3,3'-диметоксибензидина показывают более резкую конечную точку титрования. При титровании Fe^{2+} с помощью $K_2Cr_2O_7$ или $Ce(SO_4)_2$ бромпроизводные бензидина наиболее удобны. Потенциалы перехода для 3-бром- и 3,3'-дибром-

бензидинов находятся при более высоких значениях, чем для других производных бензидина. Часть XIII см. РЖХим, 1955, 14150. Н. Канаев

77145. Титрование этилендиаминтетрауксусной кислотой. Природа и методы определения конечной точки. IV. Барнард, Борд, Флашка (The EDTA titration: nature and methods of end point detection. IV. Barnard A. J., Jr, Board W. C., Flaschka H.), *Chemist-Analyst*, 1957, 46, № 3, 76—84 (англ.)

Обзор. Библ. 49 назв. Часть III см. РЖХим, 1958, 57114. 77146. Исследование окислительно-восстановительных реакций для титриметрических методов. XII. Окисление с помощью $NaClO$ в присутствии JCl. Сингх, Сингх (Volumetric studies in oxidation-reduction reactions. XII. Oxidation with sodium hypochlorite iodine monochloride method. Singh Balwant, Singh Sardul), *Analyt. chim. acta*, 1958, 19, № 1, 10—11 (англ.)

Разработан титриметрич. метод определения Al_2O_3 , $NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$, $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, Na_2SO_3 , KJ , Hg_2Cl_2 , $TiCl_4$, $KOOCCH(OH)CH(OH)COO(SbO) \cdot 0.5H_2O$ с использованием цел. р-ров $NaClO$ в качестве окислителей и JCl в качестве катализатора и преоксиданта. В процессе титрования нормальность р-ров относительно HCl поддерживается в пределах 5—7 н. Конечную точку устанавливают при помощи $CHCl_3$; его розовая окраска от J_2 в конечной точке переходит в слабо-желтую вследствие образования JCl. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 11975. Н. Канаев

77147. Титрование в неводных растворителях. II. Определение основных веществ. Беккетт, Тинли (Titolazioni in solventi non acquosi. II. Titolazione di sostanze basiche. Beckett A. H., Tinley E. H.), *Chimica*, 1958, 34, № 3, 97—102; № 4, 158—162 (итал.)

Обзор. Библ. 77 назв. Часть I РЖХим, 1958, 60565. А. Бусев

77148. Анализ следовых количеств при газовой хроматографии. Беннетт, Нагар, Сафронский, Льюис (Trace analyses by gas chromatography. Bennett C. Eugene, Nogare Stephen D., Safranski L. W., Lewis C. D.), *Analyt. Chem.*, 1958, 30, № 5, 898—902 (англ.)

Описана конструкция прибора для газовой хроматографии, выполненного из нержавеющей стали, помещенного в стеклянную рубашку, обогреваемую парами кипящей стандартной жидкости. Детектором, реагирующим на изменение конц-ии примеси в потоке газ-носителя (He) при содержании ее 1—200 ч. на 1 мл, служит мостовая небалансная схема с термисторами, составляющими два ее плеча, и с усилителем с выходом на самописец. Чувствительные термисторы (сравнительный на входе газа и реагирующий на выходе), с сопротивлением по 2000 ом при 25°, обеспечивают

минералогическая руда 7202, 77212, 241, 77244, 48, 78083 — в при-и минера-080Бх. Сип-

значениях. Часть XIII. Н. Канаев усной кие-и точечной точ- The EDTA detection. laschka (англ.) Хим, 1958,

тановител-годов. XII. ствни JCL. oxidation- dium hypo- ngh Bal- acta, 1958,

ения Al_2O_3 , $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2CO_3$ в $NaClO$ в лизатора и рмальность в пределах и помощи и точке пе-ования JCL. 11975.

Н. Канаев ителей. II. тт. Тит- I. Titolazio- , Tinley 4, 158—162

1958, 60565. А. Бусев изовой хро-ропский, matography, phen Dal- ylt. Chem,

й хромато-гали, поме-емую пара-ром, реак-отоке газа-на 1 мл., мисторами, ем с выхо-торы (срав-на выходе) еспечивают

наиболее высокое отношение сигнала к шуму по сравнению со многими другими системами датчиков. Термисторы располагаются в каналах, высверленных в массивном блоке нержавеющей стали. Схема в основном собрана из готовых фирменных блоков: мост от фактометра Перкина — Эльмера (модель 154), усилитель сигнала Листона — Беккера (модель 14 DC), самонагрев — потенциометр Лидса — Нортропа (модель 9835-A). Приводятся результаты испытания чувствительности детектора при различной температуре (41—80°) с термисторами различного сопротивления (2000—30 000 ом при 25°).

В. Анохин 77149. Газовая хроматография. — (Gas chromatography.), Chem. Age India, 1958, 9, № 1, 55—56, 58 (англ.). Краткий популярный очерк.

В. Анохин 77150. Успехи технического анализа газов. III. Хроматография газов. Хунсман (Fortschritte der technischen Gasanalyse. III. Gas-Chromatographie. Hunsman W.), Chem. Labor und Betrieb, 1958, 9, № 7, 267—278 (нем.).

Сообщение II см. РЖХим, 1958, 49965. А. Бусев 77151. Осциллографический микроанализ. Калвода (Oszillographische Mikroanalyse. Kalvoda Robert), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 1—2, 132—139 (нем.; рез. англ.).

Метод осциллографич. анализа, основанный на измерении высоты пика на кривых $dE/dT - f(E)$, позволяет определять металлы в пределах концентраций 10^{-4} — 10^{-5} моль/л. Для определения металлов в более разб. р-рах (10^{-5} — 10^{-9} моль/л) автор предлагает метод, основанный на выделении определяемого иона на стационарном ртутном микрокатоде с последующим осциллографич. анализом полученной амальгамы. Процесс анодного растворения металла амальгамы также проявляется типичным пиком на кривой $dE/dt - f(E)$, высота которого пропорциональна концентрации металла в амальгаме. Для получения амальгамы при анализе р-ров концентрации до 10^{-7} моль/л достаточно 10 мл анализируемого р-ра подвергать электролизу при силе тока 25 мА в течение 5 мин. При снижении концентрации анализируемого р-ра необходимо увеличивать объем его и продолжительность электролиза. В качестве электролита рекомендуется 0,015 М H_2SO_4 . Метод позволяет определять Cu^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , In^{3+} , Tl^{+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Na^{+} , K^{+} . При получении амальгам щел. и щел.-зем. металлов в качестве электролита применяется р-р йодистого тетраметиламмония. Метод особенно рекомендуется для контроля чистоты реактивов.

А. Зебрера 77152. Спектральный анализ по методу испарения. Липпе Л. В., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 6, 736—745.

Обзор. Библ. 48 назв. А. Бусев 77153. Фотоэлектрический спектральный анализ за рубежом. Филимонов Л. Н., Хандрос В. О., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 6, 712—723.

Обзор. Библ. 39 назв. А. Бусев 77154. О разработке частных методик количественного спектрального анализа стилетометром СТ-7. Свентицкий Н. С., Шленкова З. И., Инж.-физ. ж., 1958, 1, № 2, 64—68.

При анализе с применением стилетометра градуировочный график строят в координатах $\Delta I, C$, где ΔI — разность отсчетов по двум шкалам, связанным с клинами фотометра. Такие координаты удобны для проведения анализа, но не вскрывают истинной зависимости между интенсивностью линии и концентрацией определяемого элемента. По известным соотношениям интенсивностей в мультиплетах легко установить зависимость между ΔI и $lg(I_1/I_2)$. На основании данных о восьми мультиплетах Zn, Mg и Sr установлено, что $\Delta I = 65,48$

$lg(I_1/I_2)$. На примере определения Si в сталях показана целесообразность определения $lg(I_1/I_2)$ по значениям ΔI . При возбуждении спектра в конденсированной искре градуировочный график по линиям Si 6347,0 — Fe 6400,0 А в координатах $\Delta I, C$ слегка искривлен и для точного его построения необходимо большое число опытных точек. При построении графика в нормальных координатах по рассчитанным значениям $lg(I_1/I_2)$ получается искривленный график из-за наложения фона. Прямой график в нормальных координатах получают после внесения поправок на фон и на основании этого графика строят рабочий график для стилетометра в координатах $\Delta I, C$. Несмотря на непрямолинейность, график может быть вычерчен как угодно точно. После уточнений рабочего графика вероятная ошибка определения Si в стали для концентрации 1% равна $\pm 2\%$.

Г. Кибисов 77155. Прием расчета при спектральном анализе по методу последовательных добавок. Надь (Evaluating procedures employed in the method of successive addition of the spectral analysis. Nagy Z.), Acta chim. Acad. scient. hung., 1958, 14, № 1—2, 107—112 (англ.; рез. нем., русск.).

Разработан новый метод определения неизвестной концентрации элемента по методу добавок. В основу положена зависимость $I = kc^n$, где I — относительная интенсивность и c — концентрация элемента по отношению к элементу сравнения. Для образцов с концентрациями определяемого элемента $c, c + a_1$ и $c + a_2$, где a_1 и a_2 — концентрации добавок, получена система уравнений $kc^n = I_0, k(c + a_1)^n = I_1$ и $k(c + a_2)^n = I_2$, решение которой дает $1 + a_2x = (1 + a_1x)^\beta$ (1), где $x = 1/c$ и $\beta = (lg I_2 - lg I_0)/(lg I_1 - lg I_0)$ (2). Заменяя величины относительных интенсивностей $lg I$ на разности почернений ΔF , можно представить (2) в виде $\beta = (\Delta F_2 - \Delta F_0)/(\Delta F_1 - \Delta F_0)$ (3). Итак, для нахождения неизвестной концентрации $c = 1/x$ необходимо решить уравнение (1), в котором a_1 и a_2 известны, а величина β определяется экспериментально по (3). Левая часть (1) представляет собой уравнение прямой линии $y = 1 + a_2x$, а правая — уравнение параболы $y = (1 + a_1x)^\beta$. Решению (1) соответствует точка пересечения этих кривых. Графич. решение уравнения несколько трудоемко, поэтому автор предлагает использовать номограммы. Описанный метод может применяться для спектральных линий элементов с любым значением n .

Б. Львов 77156. Спектрохимия с прямым отсчетом и ее аналитические возможности. Урлье (La spectrochimie à lecture directe et ses possibilités analytiques. Hourlier P.), Mesures et contrôle industr., 1958, 23, № 251, 269—279 (франц.; рез. англ.).

Описан новый квантометр фирмы ARL модель 14 000, изготовленный во Франции. Спектры возбуждают генератором типа Multisource, дающим низковольтную искру при емк. 10 мкФ и индуктивности 50 мГн, прерывистую дугу низкого напряжения с 50 мкФ и 360 мкн, управляемую искру высокого напряжения с 0,0075 мкФ и 0—360 мкн и 100 разрядами в 1 сек., а также дугу постоянного тока как добавочный источник возбуждения. Горизонтальный спектрометр содержит вогнутую решетку с 960 штрихами на 1 мм и фокусным расстоянием 1,5 м. Рабочая область спектра от 2000 до 7500 А в первом порядке при дисперсии 6,95 А/мм. Нормальная ширина входной щели спектрометра 50 м. Вторичные щели расположены по кругу Роуленда. Профилирование спектральных линий на фиксированных щелях производят смещением первичной щели при помощи микрометрич. системы. Имеется устройство, исключающее температурные влияния. Настройка агрегата при смене программы осуществляется при помощи сменяющихся измери-

тельных ячеек, перемещающихся на круговых секторах, помещенных перед вторичными щелями. Прямой отсчет осуществляется методом интегрирования и заключается в превращении световой энергии, собранной каждой фотоячейкой, в электрическую, заряжающую конденсаторы. Фотоячейки для сообщения им стабильности находятся всегда под напряжением, для чего лампа, помещенная в спектрометр, автоматически зажигается по окончании искрения и освещает фотоячейки в условиях, аналогичных искрению. Квантометр предназначен для нескольких программ анализов с одновременной регистрацией 24 элементов. На квантометре производят анализы слабелегированных, сильнолегированных, нержавеющей, углеродистых сталей, стальных инструментов, шлаков, горных пород, масел, крови и т. д. Преимуществом прибора является быстрота анализа (2—3 мин.). При конц-ях до 1% получают точность до нескольких частей на 1 млн. В приложенных таблицах даны пределы определений главных элементов в сплавах: Cr и Ni до 30%, Co 40%, W 22%, C от 0,01 до 2% и т. д. Высокая воспроизводимость определений получается в результате хорошей стабильности электронных цепей. Квантометр снабжен также фотокамерой в случае применения его как обычного спектрографа. В статье подробно описана электр. схема регистрации и даны схемы квантометра и спектрометра, а также пример графич. записи.

Т. Гуревич

77157. К. Химический спектральный анализ. Руководство для изучения и проведения эмиссионного спектрального анализа. Изд. 5-е, перераб. и доп. Зейт, Рутхардт, Рольваген (Chemische Spektralanalyse. Eine Anleitung zur Erlernung und Ausführung v. Emissions-Spektralanalysen. Seith Wolfgang, Ruthardt K. 5. neu bearb. Aufl. Rollwagen Walter. Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer, 1958, VIII, 162 S., ill., 26 DM) (нем.)

77158 Д. Изучение светопогашения некоторых гетерогенных систем на основе методики физико-химического анализа. Коган Я. Л. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т общ. и неорганич. химии АН СССР, М., 1958

77159 Д. Применение органических реактивов в анализе некоторых неорганических и кремнеорганических соединений. Дроздов В. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1958

См. также раздел *Общие вопросы. Методы биохимических исследований* (выпуск Биологическая химия) ■ рефераты: Общие вопросы: экстракция 76913; спектры 76967; определение pH 76798, 77434, 77435; радиохим. методы анализа 76597, 76599; хроматографич. методы анализа 76858, 76861—76869; разделение редкоземельных элементов 76910; газоанализатор 77984

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор Ф. П. Судakov

77160. Качественный неорганический анализ методом хроматографии на бумаге. Схема разделения наиболее важных катионов. Пфейль, Фридрих, Ваксман (Qualitative anorganische Analyse mittels Papierchromatographie, Trennungsgang der gebräuchlichen Kationen. Pfeil E., Friedrich A., Wachsmann Th.), Z. analyt. Chem., 1957, 158, № 6, 429—434 (нем.)

Приводятся величины R_f и открываемого минимума (ОМ) для большого числа наиболее важных катионов,

принадлежащих к различным аналитич. группам, а также состав окрашивающих реактивов и подвижности р-рителей (ПР), с помощью которых на бумаге Биндер 202 (признанной наилучшей) достигнуто успешное разделение изученных катионов внутри каждой из следующих аналитич. групп. 1. Катионы группы H_2S : ПР — C_4H_9OH , насыщенный 3 н. р-ром HCl ; величины R_f и ОМ (у/пятно) равны соответственно: Ag^+ 0,0 и 5; Cu^{2+} 0,22 и 1; Pb^{2+} 0,32 и 0,5; Sb^{3+} 0,39 и 2; Au^{3+} до 0,4 и —; Ge^{4+} 0,49 и 10; Te^{4+} 0,56 и 2; Mo^{6+} 0,62 и 1; часть Mo всегда восстанавливается на хроматограмме до Mo -сини и открывается без опрыскивания с R_f 0,87; Bi^{3+} 0,65 и 2,5; Se^{4+} 0,73 и 5; As^{3+} 0,83 и 0,4; Cd^{2+} 0,85 и 3; Sn^{4+} 0,92 и 10; Hg^{2+} 0,94 и 2. 2. Элементы Pt-группы: ПР — C_4H_9OH , насыщенный 3 н. р-ром HCl ; величины R_f ; Os 0,93; Pt 0,88; Pd 0,76; Ir 0,32; Ru 0,03; Rh 0,30. 3. Элементы группы $(NH_4)_2S$: ПР — CH_3COOH -пиридин-конц. HCl (80:6:20); величины R_f и ОМ: Fe^{3+} 0,92 и 8; Zn^{2+} 0,82 и 0,5; Co^{2+} 0,68 и 1,5; UO^{2+} 0,68 и 6; Mn^{2+} 0,57 и 5; WO_4^{2-} 0,43 и 8; Ni^{2+} 0,39 и 2; VO_3^- 0,35 и 8; Al^{3+} 0,30 и 1; Cr^{3+} 0,26 и 10; Ti^{4+} 0,20 и 2. 4. Элементы группы $(NH_4)_2CO_3$: ПР — CH_3OH - CH_3COOH (98:2); величины R_f и ОМ: Be^{2+} 0,88 и 5; Mg^{2+} 0,74 и 10; Ca^{2+} 0,66 и 10; Sr^{2+} 0,52 и 10; Ba^{2+} 0,39 и 10; Ra^{2+} 0,26 и —. 5. Элементы группы щел. металлов: ПР — CH_3OH - CH_3COOH (98:2); величины R_f и ОМ: Li+ 0,66 и 5; Na+ 0,48 и 5; K+ 0,32 и 5. Подробности получения хроматограмм описаны в предыдущем сообщении (РЖХим, 1956, 13142).

А. Горюнов

77161. Хроматография неорганических веществ на бумаге. III. Хроматография катионов первой группы Ямада (Yamada Syoiti), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 598—600 (японск.)

Установлено, что лучшим р-рителем для хроматографирования катионов 1-й группы (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}) является смесь ацетона и 40—50%-ной $HClO_4$ в соотношении 10:(2—6); при использовании этого р-рителя наблюдается четкое разделение указанных катионов. В присутствии катионов других групп для отделения катионов 1-й группы от катионов других групп анализируемый р-р перед хроматографированием обрабатывают 40%-ным р-ром KJ . В качестве р-рителя в этом случае применяют смесь этилацетата 28%-ного NH_4OH и ацетона в соотношении 10:2,5.

Ким Су Вэ

77162. Разделение и определение катионов алюминиевой группы. Госима, Ато (Yoshima, Ato), Гифу дайгаку гакутэй гакуоу кэнкю хоккоку (сидзэн какаку Sci. Rept. Fac. Liberal Arts and Educky), Cibu Univ. (Natur. Sci.), 1957, 1, № 5, 496—502 (японск.)

Для разделения и определения Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} и Tl^{3+} применен хроматографич. метод. Лучшим р-рителем для хроматографирования оказался бутановый спирт, насыщенный 2 н. р-ром HCl . Для обнаружения Tl на хроматограмме соответствующее пятно обрабатывают сначала газообразным аммиаком, а затем сероводородом; в присутствии Tl пятно окрашивается в черн. цвет. Ga обнаруживают в виде светло-желтого пятна при опрыскивании хроматограммы 0,1%-ным р-ром оксихинолина, а In в виде красно-фиолетового пятна при опрыскивании хроматограммы р-ром алларина (так как Al с алларином также дает красную окраску, его предварительно удаляют обработкой хроматограмм р-ром NaF). Для открытия Al хроматограмму опрыскивают р-ром алюминия после предварительной обработки газообразным HCl (красное пятно). R_f для Tl^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} и In^{3+} 0,00, 0,05, 0,09 и 0,32 соответственно. При пропускании через р-р, со-

группам, подвижным Бив ут уснеи ри каждой из групп HCl; выпавено: Ag^+ + 0,39 н. и 2; Mo^{6+} определяющий Tl , Al , Ga и In , сернистого газа восстанавливается лишь Tl . При добавлении к этому р-ру р-ра HCl только Tl осаждается в форме Tl_2S . Высушиванием и взвешиванием этого осадка можно определять Tl . Для определения Ga к исходному р-ру добавляют 6 н. HCl . При этом Ga выделяется в форме $GaCl_3$, который затем экстрагируют эфиром; определение заканчивают гравиметрически взвешиванием Ga в форме Ga_2O_3 . In осаждают в форме In_2S_3 сероводородом в уксуснокислой среде, а Al определяют также гравиметрически в форме Al_2O_3 . Ким Су Ен

71163. Электрохроматография для разделения ионов. Часть IV. Разделение металлов групп меди и олова. Часть V. Разделение металлов третьей группы. Маджумдар, Сингх (Electro-chromatography in the separation of ions. Part IV. Separation of copper and tin group metals. Part V. Separation of third group metals. Majumdar A. K., Singh B. R.), *Analyt. chim. acta*, 1958, 18, № 3, 220—223, 224—225 (англ.)

IV. Определена последовательность электромиграции катионов аналитич. групп меди (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) и олова (As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+}) в различных обычных электролитах, обладающих по отношению к указанным катионам комплексообразующими свойствами. В число электролитов, давших удовлетворительные результаты, входят: HNO_3 , H_3PO_4 , HClO_4 , HCl , NH_4Cl , NaCl , KCl , NaBr , KJ , CH_3COOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_7$, NaKC_8O_6 , NH_4SCN , KCN (водн.), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, комплексон III (водн.) и комплексон III (рН 4,8). В течение 5 час. электрохроматографирования при приложении разности потенциалов 150 в в большинстве из перечисленных электролитов возможно успешное разделение 3-, 4- и 5-компонентных смесей катионов группы меди, но лишь 2-компонентных смесей катионов группы олова. Из электролитов: HCl , NaCl и KCl , наиболее полное разделение 5-компонентной смеси катионов группы меди достигается в электролите KCl .

В. Определена последовательность электромиграции ионов 3-й аналитич. группы (Be^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zn^{4+} , Th^{4+} , UO_2^{2+}) в различных обычных электролитах, обладающих по отношению к указанным ионам комплексообразующими свойствами. В число электролитов, давших удовлетворительные результаты, входят HCl , NH_4Cl , KCl , HNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, KJ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NH_4SCN , NaOH и Na_2CO_3 .

В течение 5 час. электрохроматографирования при приложении разности потенциалов 150 в в перечисленных электролитах возможно успешное разделение многочисленных двойных и тройных смесей указанных выше катионов; разделение четверных смесей вследствие близости скоростей электромиграции многих катионов возможно лишь в небольшом числе случаев, а именно: $Zr - Th - U - Be$, $Zr - Th - U - Al$, $Zr - Th - Al - Be$, $Zr - U - Al - Be$, $Ti - Th - U - Be$, $Ti - Th - U - Al$, $U - Zr - Al - Fe$, $U - Th - Al - Fe$. Часть III см. РЖХим. 1958, 39345.

7764. Об электрофоретическом разделении неорганических анионов на бумаге. Ледерер (A note on the paper electrophoretic separation of inorganic anions. Lederer Michael), *Analyt. chim. acta*, 1957, 17, № 6, 606—607 (англ.).

Определены электрофоретич. подвижности (ЭФП) неорганич. анионов при электрофорезе в течение 15 мин при напряжении 150 в на полосках бумаги Архис № 302 с 2%-ным $\text{p-ром } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в качестве электролита. В целях получения сравнимых величин ЭФП, несколько колеблющихся от листа к листу бумаги, полученные результаты отнесены к ЭФП аниона CrO_4^{2-} , принятой равной 75 мк от линии нано-

сения первоначального пятна, расположенной на расстоянии 15 мм от катода. Найдены следующие величины ЭФП неорганических анионов (в мм): BO_3^{3-} — 33; AsO_4^{3-} — 36,5; AsO_4^{3-} — 61; PO_4^{3-} — 59; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ — 57; соль Грама 56; NO_2^- — 83; NO_3^- — 83; Cl^- — 80; ClO_3^- — 76; Br^- — 83; BrO_3^- — 67; I^- — 82; JO_3^- — 50; JO_4^- — (2 пятна с ЭФП 0 и 11 мм и с хвостом из продуктов восстановления); F^- — 67; SCN^- — 64; SO_3^{2-} — 70; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ — 86; SO_4^{2-} — 78; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ — 80; SeO_3^{2-} — 60; TeO_3^{2-} — 49; TeO_4^{2-} — 38 с хвостом; TcO_4^- — 59; ReO_4^- — 59; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ — 85; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ — 72; VO_3^- — 60; MoO_4^{2-} — 61; уранилкарбонат 63 и CrO_4^{2-} — 75. В условиях щел. среды одно-, двух- и трехзарядные анионы, как, напр., Cl^- , SO_4^{2-} и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, имеют очень мало различающиеся величины ЭФП. Возможны следующие, ранее не описанные, полезные разделения: ClO_3^- , BrO_3^- и JO_3^- ; BrO_3^- , JO_3^- и JO_4^- (JO_4^- частично восстанавливается и разделяется на 2 малоподвижных пятна); AsO_4^{3-} и AsO_4^{3-} ; SeO_3^{2-} и TeO_3^{2-} ; BO_3^{3-} может быть отделен от очень многих анионов.

А. Горюнов

77165. Высоковольтный электрофорез некоторых неорганических анионов на бумаге. Гросс (High-voltage paper electrophoresis of some inorganic anions. Gross D.), Chemistry and Industry, 1957, № 49, 1597 (англ.)

Установлено, что в условиях, разработанных ранее (РЖХим, 1958, 21143) для электрофоретич. разделения катионов (бумага — ватман № 3ММ, электродит — 0,1 М р-р $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, градиент потенциала 100 в/см, плотность тока 13 ма/см, т-ра охлаждающей воды 12°, продолжительность электрофореза 20 мин.), происходит также одновременное разделение анионов. Относительные величины ионных подвижностей (ИП) анионов, воспроизводимость которых составляет 5% (при ИП Cl^- , принятой за единицу), имеют следующие значения: Cl^- 1,00; Br^- 1,03; I^- 0,96; F^- 0,78; ClO_4^- 0,85; ClO_3^- 0,84; NO_2^- 0,95; NO_3^- 0,91; S^{2-} 0,92; SO_3^{2-} 0,71; SO_4^{2-} 0,84; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0,92; $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ 0,71; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 0,92; PO_4^{3-} 0,56; BrO_3^- 0,73; JO_3^- 0,49; CNS^- 0,81; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 0,96 в $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 0,87. Истинные ИП анионов в бумаге, однако, приблизительно вдвое меньше их ИП в р-ре. Так, напр., при 18° ИП Cl^- в бумаге равняется $34,6 \cdot 10^{-5}$, а в р-ре $65,4 \cdot 10^{-5}$ см в⁻¹ сек⁻¹. Последовательность ИП анионов на бумаге и в р-ре находится в хорошем согласии, исключение составляет лишь анион SO_4^{2-} , ИП которого в бумаге меньше ИП Cl^- , а не больше (как ожидалось бы по аналогии с р-ром). А. Горюнов

77166. Радиальный метод разделения и открытия титана и хрома на фильтровальной бумаге. Бхучар, Верма (Annulus method for the separation and detection of titanium and chromium on a filter paper. Bhuchar V. M., Verma M. R.), *Mikrochim. acta*, 1958, № 3, 342—346 (англ.; рез. нем., франц.)

Описан метод разделения Ti и Sr , основанный на образовании растворимого комплекса Sr с тиюглицоловой к-той (I). Кругжок бумаги ватман № 1, на котором производится определение, сначала освобождают от примесей обработкой 1%-ным р-ром этилендиаминтетрауксусной к-ты и тщательно промывают водой. На подготовленную таким образом бумагу наносят затем несколько капель анализируемого р-ра, высушивают под ИК-лампой, наносят несколько капель р-ра I и осторожно нагревают в течение 10 мин. под ИК-лампой; в присутствии Sr появляется гораздо более интенсивное зеленое окрашивание, чем дает сама соль Sr^{3+} . После связывания Sr в комплекс с I осаждают бензоат Ti , внося в центр пятна 2—3 капли 5%-ного бензоата аммония в NH_4OH и действуя паром. После этого пятно обрабатывают аммиаком в присутствии I, высушивают бумагу, отмывают ее от реактивов разб. р-ром NH_4OH и снова высушивают. После отделения Sr пятно Ti обрабатывают несколькими каплями HCl .

высушивают, нейтрализуют избыток к-ты аммиаком и наносят 0,1%-ный р-р хроматроповой к-ты; в присутствии Ti появляется красно-коричневое кольцо. Описанный метод позволяет открывать 5 γ Cr в присутствии 100 γ Ti и 5 γ Ti в присутствии 1000 γ Cr.

Н. Полянский

77167. Разделение следовых количеств кобальта, никеля, меди и цинка методом хроматографии на бумаге и их спектрофотометрическое определение. Фрайрсон, Ририк, Йо (Separation by paper chromatography and spectrophotometric determination of trace amounts of cobalt, nickel, copper, and zinc. Frierson W. Joe, Rearick Dorothy A., Yoe John H.), *Anal. Chem.*, 1958, 30, № 4, Part 1, 468—471 (англ.)

Разделение производят в 2 стадии. В 1-й стадии разделяют Zn^{2+} путем элюирования в нисходящем потоке смешанным р-рителем: 60 мл бутилового спирта, 11 мл воды, 5 мл конц. HCl. В течение 17—22 час. зона Zn^{2+} достигает нижних участков бумажной полоски, в то время как остальные компоненты лишь незначительно смещаются от исходного положения. Нижний конец бумаги с зоной Zn^{2+} отрезают. Во 2-й стадии после высушивания хроматограммы производят второе элюирование смесью 25 мл ацетона, 21 мл 3-метил-2-бутанола и 3 мл 6 н. HCl. Положение зон выявляют с помощью параллельной контрольной хроматограммы, окрашиваемой р-ром чистого дитизона (Zn) и 0,01%-ным р-ром дитизона и рубеаната аммония. Вырезанные из бумаги участки с соответствующими зонами отмывают 0,1 н. р-ром HCl. Для определения Co и Ni к солянокислым вытяжкам прибавляют р-р лимонной к-ты и нейтрализуют конц. аммиаком по лакмусу (для Co) или устанавливают pH на уровне 9,5 (для Ni). Для фотометрич. разделений Co (550 м μ) используют α -нитрозо- β -нафтол, для определений Ni (325 м μ) — диэтилдитиокарбаминат Na; экстрагирование производят изоамиловым спиртом. Cu и Zn определяют в среде буферного р-ра в присутствии цинкона при pH 8,5—9,5; фотометрируют при 620 м μ .

В. Анохин

77168. Применение анионообменников в аналитической химии. IV. Разделение железа и алюминия на анионообменнике OAL. Кульчицкий, Шваха (Použití měničů aniontů v analytické chemii. IV. Dělení železa a hliníku na měničů aniontů OAL. Kulčícký Ivan, Švácha František), *Chem. listy*, 1958, 52, № 2, 340—342 (чешск.)

Для аналитич. разделения Fe и Al в широких пределах соотношений конц-ий элементов применен метод колоночной хроматографии на сильноосновном анионообменнике чехословацкого произ-ва OAL. В среде конц. HCl Fe на указанном ионообменнике количественно сорбируется в форме комплексного аниона $FeCl_4^-$, в то время как Al проходит без задержки. Колонку диам. 8 мм наполняют 15 мл ионообменника с зернистостью 0,3—0,5 мм, предварительно выдержанного в течение 24 час. в воде для набухания. При поглощении 168 мг Fe колонку можно промывать пропусканием 125 мл конц. HCl, а при поглощении 192 мг Fe — пропусканием 75 мл конц. HCl со скоростью 2,5 мл/мин без опасности появления Fe в элюате. Поглощенное Fe из колонки вытесняют пропусканием 50 мл 0,1 н. HCl со скоростью 5 мл/мин. Один раз заряженную колонку при условии ее промывания конц. р-ром HCl (50 мл) после каждого разделения можно применять для проведения до 60 анализов. Благодаря своей простоте и быстрой описанный метод пригоден для серийного производственного контроля. Авторы применили этот метод также для удаления Fe из технич. конц. HCl. На колонке диам. 20 мм, содержащей 100 мл ионообменника в Cl-форме (зернистость 0,3—1 мм), можно

очистить при скорости пропускания 5 мл/мин до 5 л технич. к-ты, содержащей первоначально 23,8 мг Fe в 100 мл, а на колонке диам. 100 мм с 5 л ионообменника (зернистость 0,5—1,5 мм) при скорости пропускания 250—300 мл/мин можно очистить до 200 л к-ты. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 32165. Jiří Vaněček

77169. Разделение тория и редкоземельных элементов в азотнокислой среде методом анионного обмена. Дарон (Separation of thorium and rareearth elements in nitric acid media by anion exchange. Daron J.), *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1958, 5, № 3, 237—239 (англ.)

Описан метод, основанный на большом различии в коэф. распределения Th и редкоземельных элементов (РЗЭ) между анионитом (дауэкс-1, 8% DVB, 50—100 меш) в NO_3^- -форме и конц. р-рами HNO_3 ; в 7 н. HNO_3 коэф. распределения Th и Рг равны соответственно ~300 и ~20. Разделяемые элементы вводят в головную часть колонки (1 \times 5—7 см) в виде р-ра (2 мл) в 5—8 М HNO_3 , после чего элюируют РЗЭ азотной к-той той же конц-ии. Th, удержанный анионитом в форме прочного анионного нитратного комплекса, извлекают из колонки последующим элюированием 2,4 н. р-ром HCl. Для элюирования микроколичеств РЗЭ достаточно пропустить через колонку три колоночных объема элюента. $Ce(4+)$, однако, не может быть полностью отделен от Th за одну операцию элюирования, так как он тоже образует довольно прочный анионный комплекс в конц. р-рах HNO_3 и удерживается анионитом. Добавление H_2O_2 к элюенту способствует более полному отделению Ce от Th благодаря восстановлению $Ce(4+)$ до $Ce(3+)$.

А. Горюнов

77170. Разделение тория и шестивалентного урана методом ионного обмена. Кант, Сен (Study on the separation of thorium and uranium (VI) by ion-exchange. Kunt N. S., Mrs. Sen D.), *Current Sci.*, 1958, 27, № 3, 94—95 (англ.)

Описан метод разделения Th и $U(6+)$, основанный на способности $U(6+)$ образовывать в 6 н. HCl анионные комплексы, сорбирующиеся амберлитом IRA-400 в Cl-форме. Th в этих условиях указанным анионитом не сорбируется. При конц-ии HCl < 4 н. U также почти не сорбируется, но с повышением конц-ии к-ты сорбция U быстро возрастает, так что из 6 н. HCl колонка с 5 г указанного анионита сорбирует 95% $U(6+)$. С повышением кол-ва анионита до 40 г $U(6+)$ сорбируется количественно из 6 н. HCl. Сорбированный U элюируют 0,5 н. р-ром HCl.

Н. Полянский

77171. Отделение ниобия от циркония при помощи катионита. Сано, Сиоми (Separation of niobium from zirconium by a cation exchanger. Sano Hiroto, Shioimi Reiko), *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1958, 5, № 3, 251—252 (англ.)

Описан метод, основанный на использовании способности Nb давать прочный пероксидный комплекс, устойчивый в кислой среде; образование аналогичного комплекса Zr в кислой среде подавляется. Это свойство Nb позволяет, после совместной сорбции обоих элементов на катионите, элюировать Nb из колонки первым с помощью элюирующего р-ра, содержащего H_2O_2 , что имеет особенно важное значение в радиохимии при изучении короткоживущих изотопов Nb. Размеры колонки 3,5 \times 0,57 см; катионит — дауэкс 50 W \times 8 (200—400 меш) в H^+ -форме. Nb и Zr сорбируют р-ра, 0,1 н. по HCl, и элюируют Nb 3%-ным р-ром H_2O_2 в 0,1 н. HCl и Zr 0,5%-ным р-ром $H_2C_2O_4$. Скорость пропускания р-ров через колонку 1 мл/см 2 мин. Разделение Nb и Zr по фракциям полное.

А. Горюнов

77172. Анионообменное отделение олова от сурьмы. Досон, Маги (The anion-exchange separation of tin and antimony. Dawson Joseph, Magee R.)

bert J.), *Mikrochim. acta*, 1958, № 3, 325—329 (англ.; реф. нем., франц.)

Описан метод, основанный на преимущественном поглощении малоназатного комплекса $\text{Sn}(4+)$ анионитом амберлит IR A-400 в малоназатной форме. Коэф. разделения пары $\text{Sn}(4+)$ — $\text{Sb}(5+)$ возрастает с понижением кислотности р-ра, достигая при pH 5 значения 30. В этих условиях для достижения быстрого разделения рекомендуется работать в неравновесных условиях. Во избежание гидролиза pH анализируемого р-ра рекомендуется поддерживать на уровне 4.8. Для осуществления колич. разделения важное значение имеет полнота окисления Sn и Sb до их высшей валентности. Окисление производят добавлением 1—2 г твердого KClO_3 или KClO_4 к сильноокислому анализируемому р-ру. По истечении 5 мин. р-р кипятят для удаления избытка Cl_2 , разбавляют водой до 10 мл, добавляют 2—3 г малоновой к-ты (I) и приливанием NH_4OH устанавливают pH на уровне 4.8. Полученный р-р переносят в колонку с анионитом, промывая осевший осадок 3 порциями (по 1 мл) 3%-ной I и перенося промывную жидкость в колонку в течение 20 мин. и через 15 мин. элюируют Sb пропусканием р-ра I с pH 4.8 со скоростью 0,5 мл/мин на 1 см², первые 120 мл элюата содержат всю Sb . Для последующего элюирования Sn через колонку пропускают 9 н. H_2SO_4 со скоростью 1 мл/мин на 1 см²; все Sn переходит в 100 мл элюата.

Н. Полянский
77173. К вопросу использования новообмененных смол в радиохимическом анализе природных объектов. Сообщение 1. Концентрирование и разделение естественных радиоэлементов с помощью катионита КУ-2. Капацинская Л. А., Сыроматников Н. Г., КазССР Ғылым Акад. хабаршысы, Вестн. АН КазССР, 1958, № 4, 60—66 (рез. каз.)

Установлено, что все естественные радиоактивные элементы (РЭ) количественно сорбируются катионитом КУ-2 из нейтр. и слабосолянокислых р-ров, содержащих до 5% HCl . U , Ra и Th количественно сорбируются также из природных жидкостей с pH 7—8. При использовании колонки высотой 6 см и диам. 1,3 см скорость фильтрования р-ра может быть доведена до 25 мл/мин на 1 см² сечения колонки без ущерба для полноты поглощения микрокомпонентов. Элюирующие р-ры пропускают со скоростью 2 мл/мин. Для отделения As от Th колонку, поглотившую РЭ, промывают 20%-ной HNO_3 (200 мл), при этом извлекается весь As . Затем для извлечения Th колонку промывают 5%-ным р-ром $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (50 мл). Аналогичный метод применяют для разделения U и Th . Для выделения изотопов Th кислотный р-р (5—10% по HCl или HNO_3), содержащий также и другие РЭ, пропускают через колонку со скоростью до 50 мл/мин, промывают колонку 20%-ной HNO_3 для удаления всех РЭ, кроме изотопов Th , элюируют изотопы Th пропусканием 50 мл 5%-ного р-ра $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Для определения MsThI необходимо отделить изотопы Ra от U . С этой целью колонку, поглотившую РЭ, промывают сначала 5%-ным р-ром $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (80 мл) для удаления U , изотопов Th , Bi и As , а затем водой и извлекают сначала изотопы Pb пропусканием 60 мл 5%-ного $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, а затем Ra пропусканием 250 мл 10%-ного NH_4Cl или 20%-ной HNO_3 . Для выделения изотопов Pb через колонку пропускают 80 мл 5%-ного р-ра $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ для удаления Th , As , U и Bi и после промывания водой элюируют Pb 5%-ным р-ром $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Полученный Pb немного загрязнен Ra .

Н. Полянский
77174. Отделение тория от редкоземельных элементов. Сурьянараяна-Мурти, Сарма (Separation of thorium from rare earths. Suryanarayana Murthy, Sarma D. V. N.), *Z. analyt. Chem.*, 1958, 161, № 2, 114—115 (англ.)

Описан метод отделения Th от редкоземельных элементов (РЗЭ), основанный на осаждении Th оксихинолином (I) в присутствии комплексона III (II). К 10 мл анализируемого р-ра, содержащего ~ 0,07 г Th и ≤ 12-кратное кол-во окислов РЗЭ Се-подгруппы, прибавляют 20 мл 1 н. р-ра II, 12 мл 5%-ного уксуснокислого р-ра I и 5 мл 5%-ного р-ра NH_4NO_3 , разбавляют водой до 100 мл, нагревают до 90°, при механич. помешивании добавляют 1%-ный р-р NaOH до щел. р-ции по лакмусу, выдерживают 15 мин. при 90°, охлаждают и фильтруют через фильтр ватман 42. Осадок промывают промывной жидкостью, содержащей слабощел. 0,5%-ный р-р II, растворяют в HCl (1:2), разбавляют водой до 100 мл, добавляют 5 мл 1 н. р-ра II, нагревают до 90°, добавляют NaOH до нейтр. р-ции по лакмусу и фильтруют. Осадок промывают сначала той же промывной жидкостью, а затем разб. аммиаком, высушивают, прокаливают и взвешивают в форме ThO_2 . Используют 2-кратный избыток II по отношению к общему кол-ву окислов РЗЭ и 8-кратный избыток I по отношению к кол-ву ThO_2 ; оптимальный объем анализируемого р-ра 100 мл на каждые 0,07 г ThO_2 .

Р. Моторкина
77175. Химический анализ и разделение элементов методами экстракции V. Разделение железа и ванадия. Часть I. Ямамото (Yamamoto Sakujiro), Нихон какаку дзасси, *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, 1957, 78, № 6, 888—895 (японск.)

Изучено влияние V на экстракцию Fe в этиловый эфир и в смесь этилового эфира с бутилацетатом. Установлено, что разделение Fe и V экстракционными методами. Из р-ра, содержащего только V, последний не экстрагируется ни этиловым эфиром, ни смесью этилового эфира с бутилацетатом. Из р-ра смеси FeCl_3 и NH_4VO_3 экстрагент этиловый эфир + бутилацетат лучше экстрагирует Fe, чем этиловый эфир, причем при высокой конц-ии V одновременно экстрагируется вместе с Fe также и V. Установлено, что при обработке р-ра, содержащего V, реактивом, состоящим из KSCN , фенилгидразина и этилового эфира, возникает фиолетовая окраска (новая качествен. р-ция на V); открываемый минимум V 0,1 м. В этих условиях Fe дает оранжевую окраску. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 23357.

Ким Су Ен
77176. Синтез 5-(8-оксихинолил)-мочевины, ее избирательность и чувствительность к ионам некоторых металлов. Чэнь Шу-ни, Хуан Вэнь-куй, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., *Scientia*, 1957, № 20, 626—627 (кит.)

Водный р-р хлоргидрата 5-(8-оксихинолил)-мочевины (I), полученной по р-ции хлоргидрата 5-амино-8-оксихинолина с KOCN в водн. р-ре, образует в ацетатном буферном р-ре (pH 5,3) осадки с Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , WO_4^{2-} , Pb^{2+} и Ce^{3+} . Мешают Fe^{3+} , Al^{3+} и Th^{4+} , выделяющиеся в этих условиях в форме гидроокисей. При pH 2,6 (во фталатном буферном р-ре) из 21 изученного катиона только Cu^{2+} образует с I желтый осадок. Th^{4+} , Fe^{3+} и Pb^{2+} мешают, образуя осадки со фталевой к-той. Определена чувствительность всех вышеприведенных р-ций.

А. Петренко
77177. Реакции некоторых пиридинкарбоновых кислот с ионами металлов. Нагаса, Мацумото, Идзуми (Nagase Yuzo, Matsumoto Ushio, Izumi Toru), Гифу якка дайгаку киё, *Annual Proc. Gifu Coll. Pharmacy*, 1957, № 7, 53—59, 69—70 (японск.; реф. англ.)

Пиридин-2,3,4-трикарбоновая (I), пиридин-3,4-дикарбоновая (II), пиридин-2,3-дикарбоновая (III) и пиридин-3-карбоновая (IV) к-ты изучены в качестве осадителей для 25 катионов. Установлено, что I и II осаждают Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Ca^{2+} ,

Sr^{2+} из слабых кислотных р-ров, а I осаждает также Mn^{2+} . Катионы Ag^+ , Cu^{2+} и Ca^{2+} осаждаются посредством III и IV. В присутствии тартрата K-Na в качестве маскирующего реактива I осаждает только Ca^{2+} и Sr^{2+} , а II — только Ca^{2+} при pH ~ 5. Определены открываемые минимумы всех изученных катионов с реактивами I, II, III и IV. Чувствительная и избирательная р-ция открытия Ca^{2+} наблюдается в 50%-ном р-ре $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с I и II; предельное разбавление для этих р-ций 1:10 000 000 и 1:500 000 соответственно. Цветные р-ции (оранжево-красная окраска) с I, II и III наблюдаются для Fe^{2+} .

Резюме авторов

77178. О возможности применения диметиламинодифенилантипирилкарбинола в неорганическом анализе. Живописцев В. П., Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 65—68

Описана методика синтеза красителя диметиламинодифенилантипирилкарбинола (I). Изучена возможность применения I для качеств. обнаружения Zn, Fe, Cd, Bi и Hg, а также для некоторых аналитич. разделений. I применяют в виде 0,03—0,04%-ного р-ра в 1 н. HCl, содержащей 5% NH_4SCN . Открываемый минимум для Zn^{2+} 0,2—0,3 γ, предельное разбавление 1:1 500 000. Для Fe^{2+} открываемый минимум 0,9—1,0 γ, предельное разбавление 1:300 000. В обоих случаях открытию не мешает присутствие Al, Cr, Ni, Mn, щел.-зем. и щел. металлов. Мешающие элементы могут быть отделены обработкой $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Установлено, что I в присутствии J- можно использовать для открытия 0,5 γ Cd и 0,6 γ Hg, а также для отделения Cd и Hg от Zn, Fe, Cr, Al, Mn, Co, Ni и других элементов (в этом случае применяют насыщ. р-р I в 1 н. HCl, содержащей 10%-ный р-р KJ). Чувствительность открытия Bi при помощи I в присутствии KJ не уступает чувствительности цинхиновой р-ции. I пригоден также в качестве коллектора для выделения элементов, способных образовывать металлроданидные комплексные анионы (Zn, Fe, Hg, Co и др.).

Р. Моторкина

77179. Применение дитиооксамида в качестве колориметрического реактива для открытия ионов металлов. Банерджи, Дей (The use of dithio-oxamide as a colorimetric reagent in the detection of metal ions. Banerji Samir K., Dey Arun K.), J. prakt. Chem., 1958, 6, № 1, 62—64 (англ.)

Изучена возможность применения дитиооксамида (рубенаводородная к-та $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) (I) для открытия ионов металлов. К 1 мл 0,1 М р-ров солей различных металлов (исследовано 38 металлов) в бидистил. воде в колориметрич. пробирке прибавляли 2—3 капли 0,1%-ного спирт. р-ра I и сравнивали окраску полученного р-ра с окраской р-ра контрольного опыта. Установлено, что I является весьма чувствительным реактивом для Cu^{2+} (оливково-зеленое окрашивание в нейтр., кислой и щел. средах), Co^{3+} (коричневое окрашивание в нейтр. и кислой средах и зеленовато-черное окрашивание в щел. среде), Ni^{2+} (фиолетовое окрашивание в нейтр., кислой и щел. средах), Zr^{4+} (фиолетовое окрашивание в щел. среде) и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (сине-фиолетовое окрашивание в кислой среде).

Р. Моторкина

77180. Взаимодействие 2,2',4,4',6,6'-гексанитродифениламина (дипикриламина) с Cs^+ , Rb^+ , K^+ и NH_4^+ . Коуржим, Кртил, Конечный (Reakce 2,2',4,4',6,6'-hexanitrodifenylaminu (dipikrylaminu) s Cs^+ , Rb^+ , K^+ a NH_4^+ . Kouřim Václav, Krtíl Josef, Konečný Ctirad), Chem. listy, 1958, 52, № 2, 262—268 (чешск.)

Изучена возможность применения 2,2',4,4',6,6'-гексанитродифениламина (I), введенного в аналитич. практику Н. С. Полуэктовым (Mikrochemie, 1933/1934, 14, 265), для открытия и определения Cs^+ , Rb^+ , K^+ и NH_4^+ . Гравиметрически, колориметрически, спектрофотометрически и радиометрически определены неко-

торые аналитически важные свойства I и его солей с указанными катионами. Для гравиметрич. определения Cs разработан метод, аналогичный методу определения K. 13,1—123,1 мг пробы в виде CsCl растворяют в 20 мл воды, нагревают до 60—70°, прибавляют при перемешивании 100%-ный избыток 3%-ного р-ра I в 1 н. р-ре Li_2CO_3 и охлаждают в течение 3—5 час. до 0—1°. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр S3, промывают небольшими порциями (всего 10 мл) безводн. и охлажд. эфира, высушивают при 85—90° в течение 2 час. и взвешивают. Состав осадка выражается соотношением I:Cs = 1:1. Ошибка определения < 1%. Капельным методом на бумаге, пропитанной р-ром Li-соли I, после проявления пятен 0,1 н. р-ром HNO_3 можно открыть 2—3 γ K, Rb и Cs или 200 γ NH_4^+ . Rb дает карминово-красное пятно, хорошо отличающееся от оранжево-красных пятен Cs и K. Растворимость (в г/л) I и его солей: в воде при 0—50° Cs-соли I 0,0425—0,595, Rb-соли I 0,092—1,06, K-соли I 0,192—2,20, NH_4 -соли I 0,55—7,50, I при 20° 0,0027; в эфире при 20° Cs-, Rb- и K-солей I < 0,001, NH_4 -соли I 0,135; I 0,034. При фотометрич. определении солей I в ацетонно-водн. р-ре необходимо применять калибровочные графики, так как вследствие гидролиза экстинкции окрашенных р-ров (особенно в случае NH_4 -соли I) не подчиняются закону Бера. Спектры поглощения водн. и эфирных р-ров I и его солей в области 250—450 мμ свидетельствуют о том, что в водн. среде носителем окраски р-ра является анион таутомерной *аци*-формы I. В эфирной среде можно предполагать существование соединений Cs, Rb и K, в которых 1 атом металла связан с 1 молекулой I. Отличные свойства NH_4 -соли I, которая заметно растворима в эфире, можно объяснить образованием H-мостиков между NH_4^+ и эфиром, сопровождающимся освобождением окрашенного аниона I.

Karel Kámen

77181. Изучение спектров поглощения оксихинолинов некоторых редких элементов. Алимарин И. П., Пржевальский Е. С., Пуздренкова И. В., Головина А. П., Тр. Комис. по аналит. химии, АН СССР, 1958 8(11), 152—160

Изучено экстрагирование оксихинолинов $\text{Ce}(3+)$, $\text{Ce}(4+)$, $\text{Ti}(4+)$, $\text{Zr}(4+)$, $\text{Nb}(5+)$, $\text{Th}(4+)$ и $\text{Ta}(5+)$ различными органич. р-рителями. Установлено, что соединения Ti и $\text{Ce}(4+)$ количественно экстрагируются соответственно при pH 1,5—2,5 и 9,9—10,6, Zr, Th и U при pH 4,6, Nb при pH 6,9 и Ta при pH 6—7. Максимумы светопоглощения хлороформных р-ров оксихинолинов Zr, Th, $\text{Ce}(3+)$, Ti, Ta и $\text{Ce}(4+)$ находятся соответственно при 393, 383, 395—400, 388 и 495 мμ. На основе полученных результатов разработаны спектрофотометрич. методы определения Ce и Ti в присутствии сопутствующих элементов. При определении Ce (Ce^{3+} или Ce^{4+}) к подкисленному анализируемому р-ру, содержащему 20—300 γ Ce в объеме 8—10 мл и помещенному в делительную воронку, прибавляют 1 мл 1%-ного спирт. р-ра оксихинолина, 2—3 капли фенолфталеина, по каплям конц. NH_4OH до появления розовой окраски и избыток 1—1,5 мл 5%-ного NH_4OH (pH 9,9—10,6). Образующийся оксихинолилат Ce извлекают 2-кратным экстрагированием (по 5 мл) хлороформом (экстрагируют по 5 мин.), CHCl_3 -слой отделяют и фотометрируют при 495 мμ, используя в качестве р-ра сравнения CHCl_3 . Чувствительность р-ции 1 γ/мл. Мол. коэф. экстинкции ~ 6700. Закон Бера соблюдается в интервале конц-ий 20—300 γ Ce в 8—10 мл р-ра. При определении Ce в присутствии Th и редкоземельных элементов (РЗЭ) CHCl_3 -экстракт фотометрируют при 540 мμ (оксихинолилаты Th и РЗЭ в этих условиях не поглощают). Мешающее влияние Ti устраняют добавлением комплексона III; в присутствии последнего оксихинолилат Ti не извлекается

хлороформом при pH 9,9—10,6. Описанный метод предложен при анализе искусств. смеси, содержащей Ce, Th, La, Nd и Pr и по составу близкой к монациту.

А. Зоуля

77182. Открытие тория и урана. Фриц, Брайфорд (Detection of thorium and uranium. Fritz James S., Bradford Evelin Carlston), *Analyt. Chem.*, 1958, 30, № 6, 1021—1022 (англ.)

Для открытия Th(4+) и U(6+) использован реактив арсеназо, дающий фиолетовую окраску с Th(4+) и голубую с U(6+). В случае совместного присутствия Th и U предварительно U(6+) экстрагируют бензолом в форме диэтилдитиокарбамината. Из 40 изученных ионов металлов открытию Th(4+) мешают только Be^{2+} , Cr^{3+} и U^{6+} , открытию U(6+) не мешает ни один из изученных 38 ионов металлов. Изучено также влияние анионов. Метод позволяет открывать 5 γ Th при разбавлении $1:5 \cdot 10^5$ и 6 γ U при разбавлении $1:4 \cdot 10^5$.

Л. Сазонов

77183. Новое применение дифениламина в качестве оксидсорбционного индикатора в титриметрическом анализе. Сьерра, Асенсис (Nuevas aplicaciones del indicador difenilamina en volumetrias de oxidación. Sierra F., Asensi G.), *An. Real. soc. española fis. y quim.*, 1958, B54, № 1, 13—28 (исп.; рез. англ.)

Установлена возможность применения дифениламина, впервые использованного в качестве адсорбционного индикатора Лангом и Мессингером (Lang, Messenger, Ber., 1930, 63, 1429), в арентометрии. В присутствии смеси дифениламин (I)-метаванадат к (II) (смесь 1%-ного р-ра I в конц. H_2SO_4 и 2%-ного водн. р-ра II) в качестве оксидсорбционного индикатора можно титровать Cl^- и Br^- (при помощи AgNO_3), а также Ag^+ (при помощи KCl , KBr или KSCN) в конц-ях до 0,01 н. В таких же конц-ях можно титровать ионы J^- в присутствии смеси сернокислого р-ра I и 1%-ного спирт. р-ра J. Титрование Ag^+ при помощи KJ в присутствии смеси I-II можно вести в конц-ях до 0,001 н., причем возможно также обратное титрование J^- в присутствии Cl^- и Br^- . Все определения производят в среде H_2SO_4 .

Н. Туркевич

77184. Исследование с солями двухвалентного хрома. Часть V. Определение хромата калия, персульфата калия, периодата калия, трехвалентного железа, перекиси натрия и перекиси водорода посредством окисления лейкооснования метиленового голубого. Часть VI. Определение ртути, сурьмы, висмута, золота, платины, селена и теллура в элементарной форме после восстановления сульфатом двухвалентного хрома. Тандон, Мехротра (Studies in bivalent chromium salts. Part V. Estimation of potassium chromate, potassium persulphate, potassium periodate, ferric iron, sodium peroxide, and hydrogen peroxide, by the oxidation of leucomethylene blue. Part VI. Estimation of mercury, antimony, bismuth, gold, platinum, selenium and tellurium in the elementary form, after reduction with chromous sulphate. Tandon J. P., Mehrotra R. C.) *Z. analyt. Chem.*, 1958, 162, № 1, 31—33; 33—37 (англ.)

V. Описан метод определения различных окислителей (K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KJO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2O_2 , H_2O_2), основанный на окислении ими лейкооснования метиленового голубого и обратном восстановлении окисленного продукта при помощи титрованного р-ра CrSO_4 . К 50—75 мл ~ 0,7%-ного р-ра метиленового голубого (I) прибавляют 4 мл HCl и 25—35 мл 10 н. H_2SO_4 , пропускают CO_2 , медленно вводят р-р CrSO_4 (РЖХим, 1958, 28382) до полного обесцвечивания I, прибавляют 10 мл анализируемого р-ра и через 2 мин. титруют р-ром CrSO_4 . Во время титрования через р-р непрерывно пропускают CO_2 . В описанных примерах авторы для

анализа использовали по ~ 0,1 г K_2CrO_4 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,2—0,3 г KJO_4 и H_2O_2 , ~ 0,57 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и ~ 0,33 г Na_2O_2 .

VI. Описан метод определения Bi, Sb, Au, Pt, Se и Te, основанный на их восстановлении при помощи CrSO_4 и последующем взвешивании в элементарной форме. При определении Hg (HgCl_2) к 25 мл анализируемого р-ра, содержащего 4 мл конц. HCl , прибавляют 40—50 мл р-ра CrSO_4 , 2—3 порциями, осадок Hg отфильтровывают, промывают водой, спиртом, эфиром и взвешивают или определяют титриметрически (РЖХим, 1957, 27157). При определении Sb (тарtrat K-Sb), Bi (нитрат Bi) или Te (теллурическая к-та) 25 мл анализируемого р-ра, содержащего 8—10 мл конц. HCl , выдерживают 0,5 часа с 40—50 мл р-ра CrSO_4 , кипятят 5 мин., охлаждают, прибавляют еще 10 мл р-ра CrSO_4 , отфильтровывают осадок Sb, Bi или Te, промывают сначала водой, а затем спиртом, высушивают при 110° и взвешивают. При определении Au (AuCl_3) и Pt (H_2PtCl_6) 25 мл анализируемого р-ра нагревают с 30—40 мл р-ра CrSO_4 на водяной бане в течение ~ 3 час., осадок отфильтровывают, промывают водой и спиртом, высушивают при 110° и взвешивают. При определении Se (селенистая к-та) 25 мл анализируемого р-ра, содержащего ~ 3 г NaCl и 6 мл конц. HCl , выдерживают с 40—50 мл р-ра CrSO_4 в течение 4 час., прибавляя в течение этого времени еще 20 мл р-ра CrSO_4 , через 10—12 час. нагревают ~ 0,5 часа на водяной бане, осадок Se отфильтровывают, промывают водой, спиртом, эфиром, высушивают при 105° и взвешивают. Для определений используют пробы, содержащие ~ 0,18 г Hg и Se, ~ 0,11 г Sb и Bi, ~ 0,08 г Au, ~ 0,10 г Pt и 0,11—0,136 г Te. Часть IV см. РЖХим, 1958, 64167.

Н. Туркевич

77185. Титрование комплексом III. Практические применения. Части I, II. Флашка, Барнард, Брод (The EDTA titration: applications. I, II. Flaschka H., Barnard A. J., Jr., Broad W. C.), *Chemist—Analyst*, 1957, 46, № 4, 106—112; 47, № 1, 22—28 (англ.)

Обзор литературы по вопросам: приготовление, хранение и установка титра р-ров комплекса III; меры предосторожности при практич. выполнении титрования комплексом III; избирательность титрования комплексом III; титрование катионов комплексом III. Библ. 220 назв. Пред. обзоры см. РЖХим, 1957, 71898; 1958, 57114, 77145.

Ф. Судаков

77186. Простые металлохромные индикаторы типа эриохромового черного Т. Будешинский (Jednoduché metalochromní indikátory typu eriochromčerné T. Buděšinský Břetislav), *Chem. listy*, 1958, 52, № 2, 250—254 (чешск.); *Collect. Czechosl. chem. commun.*, 1958, 23, № 5, 895—900 (нем.; рез. русск.)

Изучена возможность применения в качестве металлохромных индикаторов следующих соединений: 4-(о-оксифенилазо)-резорцина, 4-(5-сульфо-2-оксифенилазо)-резорцина, 4-(n-нитро-о-оксифенилазо)-резорцина, 1-(о-оксифенилазо)-2-нафтола (I), 1-(5-сульфо-2-оксифенилазо)-2-нафтола (II), 1-(n-нитро-о-оксифенилазо)-2-нафтола (III), 2-(о-оксифенилазо)-1,5-диоксинафталина (IV) и 2-(5-сульфо-2-оксифенилазо)-1,5-диоксинафталина (V). Все эти соединения обладают одинаковой с эриохромовым черным Т внутрикомплексобразующей группировкой, но в хим. отношении являются более простыми. При анализе они обычно применяются в смеси с NaCl (1:100), так как их р-ры в большинстве случаев малоустойчивы. По переходам окраски в зависимости от pH и от присутствия отдельных катионов в качестве комплексометрич. индикаторов пригодны: I и II для определения Ca и Sr, III для определения Zn и Cd, IV для определения Mg, Zn, Cd, Ca и Mn, V для определения Mg, Zn, Cd, Pb и Mn.

Определения в присутствии этих индикаторов производят прямым титрованием 0,05—0,01 M p-рами комплексона III в среде NaOH (I и II), NH_4OH (III) или буферного p-ра Шварценбаха (IV и V). При определении Mn к титруемому p-ру прибавляют $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$, а при определении Ca с IV в качестве индикатора вместо указанного буферного p-ра применяют NH_4OH . I и II можно считать наиболее простыми из до сих пор известных индикаторов для определения Ca и Sr. Однако достигнутые результаты свидетельствуют о том, что более существенного прогресса в этой области можно ожидать только после введения в молекулы индикаторов новых внутрикомплексобразующих функциональных групп. Karel Kámen

77187. Некоторые о,о'-диоксиназокрасители в качестве индикаторов для комплексонометрического титрования. Белчер, Клоз, Уэст (Some ortho, ortho'-dihydroxyazo indicator dyes for EDTA titrations. Belcher R., Close R. A., West T. S.), Chemist Analyst, 1957, 46, № 4, 86—88 (англ.)

Изучена возможность и выяснены условия применения 12 азокрасителей в качестве новых индикаторов для комплексонометрич. титрования Ca, Cd, Mg, Mn, Cu, Pb и Zn. Р. Моторкина

77188. о,о'-Диоксиназокрасители в качестве индикаторов для комплексонометрического титрования. Белчер, Клоз, Уэст (Further ortho, ortho'-dihydroxyazo indicator dyes for EDTA titrations. Belcher R., Close R. A., West T. S.), Chemist Analyst, 1958, 47, № 1, 2—4 (англ.)

В дополнение к ранее изученным о,о'-диоксиназокрасителям, обладающим индикаторными свойствами в комплексонометрич. титрованиях (см. пред. реф.), сообщаются результаты исследования еще 13 о,о'-диоксиназокрасителей в качестве индикаторов для Ca, Sr, Mg, Mn, Fe(2+), Fe(3+), Cd, Ni, Cu, Zn, In и Th. А. Немодрук

77189. Комплексонометрическое титрование (хелатометрия). XXXVII. Глициннафтоловый фиолетовый — новый комплексонометрический индикатор. Будешинский (Komplexometrické titrace (chelatometrie). XXXVII. Glycinnaftolová violet, nový chelatometrický indikátor. Buděšinský Břetislav), Chem. listy, 1958, 52, № 2, 247—249 (чешск.)

В качестве нового комплексонометрич. индикатора предложен глициннафтоловый фиолетовый (4-(n-нафтофенилазо)-2-глицинометил-1-нафтол) (I), который можно легко приготовить по p-ции Манниха из 4-(n-нафтофенилазо)-1-нафтола, Na-аминоацетата и формальдегида. I окрашивается при pH 2—6 в красно-оранжевый, при 7—10 в красно-фиолетовый и при 10,5—12 в синий цвета. С Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Mn^{2+} I при pH > 10,5 образует красно-фиолетовые комплексы, чем создается возможность прямого титрования этих катионов, за исключением Pb^{2+} , p-рами комплексона III (II). К 50 мл приблизительно нейтрального $5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ M p-ра соответствующего катиона прибавляют 20 мл 25%-ного NH_4OH , несколько мг индикатора (I в смеси с KNO_3 , 1:100) и титруют 0,05 M p-ром II до перехода красно-фиолетовой окраски p-ра в синюю. При определении Mn^{2+} перед введением NH_4OH к титруемому p-ру прибавляют ~ 2 г твердого $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ для предотвращения окисления Mn. Определению мешают комплексообразующие анионы (напр., при определении Cu большие кол-ва Cl^-). Металлохромные свойства I ослаблены его резонансной системой, поэтому этот индикатор особенно пригоден для титрования сильно комплексообразующих катионов (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}). По своим индикаторным свойствам I значительно превосходит нафтоловый фиолетовый, но, как и последний, имеет недостаток, заключающийся в слишком высоком pH кис-

лотно-щел. перехода, что затрудняет или делает невозможным, напр., определение Hg и Pb. Сообщение XXXVI см. РЖХим, 1958, 77218.

77190. Некоторые дальнейшие возможности применения ксиленолового оранжевого в качестве индикатора при комплексонометрических титрованиях. Киннунен, Уэннерстанд (Some further applications of xylenol orange as an indicator in the EDTA titration. Kinnunen Jorma, Wennerstand Bertil), Chemist-Analyst, 1957, 46, № 4, 92—93 (англ.)

Описаны условия комплексонометрич. титрования Ti^{3+} , In, Ga, Fe^{3+} , Ni, Co, Cu^{2+} , U^{4+} , V, Cr^{3+} , Ti^{4+} , редкоземельных элементов, Y, Sc, Zr, Hf, Al (в сплавах и силикатах), Sn (в бронзах) и PO_4^{3-} с применением в качестве индикатора ксиленолового оранжевого (0,2%-ный водн. p-р). При прямом титровании комплексом III окраска титруемого p-ра в точке эквивалентности из красной переходит в желтую. Обратное титрование избытка комплексона III можно производить стандартными p-рами TiCl_3 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Р. Моторкина

77191. Комплексонометрическое титрование ионов металлов с потенциометрическим определением конечной точки. Этилендиаминтетрауксусная кислота. Рейлли, Шмид, Лансон (Chelometric titrations of metal ions with potentiometric end point detection. Ethylenedinitrilo (tetraacetic) acid. Reilly Charles N., Schmid R. W., Lawson D. W.), Analyst Chem., 1958, 30, № 5, 953—957 (англ.)

Разработан метод комплексонометрич. титрования (КТ) 29 катионов с потенциометрич. определением конечной точки с помощью Hg-электрода в качестве pM-индикатора. Установлена возможность применения вместо Hg-электрода амальгамированного Au-электрода. Th, Hg и Bi титруют 0,05 или 0,5 M p-ром комплексона III (I) при pH 2 (нитратная или хлорацетатная буферная среда). При pH 4—5,5 (ацетатная или уротропиновая буферная среда) титруют Sc, Y, La, редкоземельные элементы (PЗЭ), Mn, Zn, Cd, Hg, Pb, Cu и Bi. В тех же условиях в присутствии избытка I определяют (Fe(3+), Ni, Al, Ga, In, Zr, Hf, Th, Sc, Y, La, PЗЭ, Mn, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb и Bi методом обратного титрования p-рами комплексонатов Zn, Cu и других элементов. Cr титруют после 10-минутного кипячения с избытком p-ра I. Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, In и Pb титруют (после удаления O_2 пропусканием N_2) в аммиачной или триэтаноламинной буферной среде p-ром I. Обратным методом в тех же условиях титруют Sc, Y, La, PЗЭ, Hg, Bi, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb и $\text{Ti}(3+)$. Средняя ошибка при определении каждого из катионов составляет 0,1—0,4%. Разработан метод КТ ряда многокомпонентных систем, основанный на последовательном титровании каждого из компонентов смеси при определенном значении pH. В качестве примера приведено КТ смеси, содержащей Bi, Cd и Ca. А. Немодрук

77192. Определение ионов металлов с использованием их оксалатов. IX. Определение кадмия. Х. Определение магния. Кавагачи (Kawagaki Kyozi), Нихон какаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 11, 1562—1568 (японск.)

IX. Установлено, что $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ осаждает Cd не количественно, а $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ осаждает Cd количественно при 24-часовом стоянии. Добавление CH_3COOH к реакционной смеси ускоряет образование осадка CdC_2O_4 (до 1 часа). При гравиметрич. определении Cd осадок высушивают при 105—110° и взвешивают в форме CdC_2O_4 .

X. При гравиметрич. определении Mg его осаждают с помощью 15 мл 0,5 н. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ из среды 70%-ной CH_3COOH в течение 1 часа. Осадок промывают

окислению образующихся амальгам. На основании результатов осциллографич. исследований разработаны методы определения Li^+ (для конц-ий до 10^{-5} M) и Al^{3+} (10^{-4} M). При применении анодного окисления амальгам чувствительность анализа по сравнению с обычной полярографией увеличивается в несколько раз. Этим методом найдены примеси в реактиве, не дававшие никаких волн, кроме водородной, на обычных полярограммах. Получаемые минимумы на кривых окисления увеличиваются с продолжительностью электролиза. При применении гальванометра чувствительностью 10^{-9} а/мм/м можно обнаружить Cu , Tl , Pb , Cd и Zn в конц-иях порядка 10^{-8} моль/л , используя для анализа 3—15 мл р-ра. Предельную определяемую конц-ию элементов можно уменьшить, увеличивая продолжительность электролиза и чувствительность гальванометра. Кулонометрич. определения при анодном окислении амальгамы, вероятно, будут обладать большей чувствительностью.

В. Миркин

77198. Одновременное полярографическое определение кислорода и перекиси водорода в процессе их образования под действием радиации. Медведовский В. И., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 4, 932—934 (рез. англ.)

Описан метод одновременного полярографич. определения O_2 и H_2O_2 в процессе их образования под действием радиации в зависимости от поглощенной энергии. Определение проводится в ячейке с тонкостенной мембраной, через которую проникает излучение. Два капилляра с вытекающей Hg служат катодами; анодом является Hg в шарике, заполненном во время вытеснения O_2 из исследуемого р-ра. Перед началом облучения часть Hg из шарика сливается и образуется зеркало (3 см^2). Измерительная схема прибора состоит из двух самостоятельных электрич. цепей, включающих описанную ячейку с двумя раздельными катодами и одним общим анодом. На один из Hg -катодов накладывается потенциал, соответствующий предельному току при восстановлении O_2 (в условиях работы автора $0,6 \text{ в}$), а на другой — потенциал, соответствующий предельному току восстановления H_2O_2 ($1,4$ — $1,6 \text{ в}$). После компенсации тока зарядки, перед началом облучения, зайчики обоих гальванометров, направленные на один вращающийся барабан, устанавливаются в определенном положении и записывается нулевое значение тока. Через некоторое время одновременно включают излучение и отсчет времени и на фотобумагу графически записываются два протекающих процесса: образование H_2O_2 и накопление O_2 в зависимости от кол-ва поглощенной энергии.

А. Немодрук

77199. Определение примесей щелочных металлов в солях цезия по методу фотометрии пламени. Ползуков Н. С., Никонова М. П., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 5, 528—531

Изучена возможность определения Li , Na , K и Rb в присутствии солей Cs с помощью пламенного спектрофотометра, собранного из монохроматора УМ-2, фотоумножителя и зеркального гальванометра. При использовании воздушно-ацетиленового пламени хлорид Cs при больших конц-иях (50 мг/мл) уменьшает отсчеты для Li (10 мкг/мл) на 12—15%, несколько увеличивает (на 6—13%) отсчеты для Na (10 мкг/мл) и значительно увеличивает отсчеты для K и для Rb (в 9 раз). При использовании пламени смеси светильного газа и воздуха отсчеты для щел. металлов понижаются на 5—10% в присутствии солей Cs . Дано объяснение наблюдаемых явлений на основе подавления ионизации щел. металлов и диссоциации их солей в газах пламени. Разработан метод определения примесей щел. металлов в солях Cs , хлориде, бромиде, йодиде, карбонате, сульфате и хромате. Определение

производят по методу добавок, при фотометрировании трех р-ров: одного р-ра, содержащего анализируемую соль в конц-ии 25 мг/мл , и двух других р-ров, содержащих соль Cs и добавки $2,5 \text{ мкг/мл}$ Li , Na , K и 25 мкг/мл Rb в одном из них и 5 мкг/мл Li , Na , K и 50 мкг/мл Rb — в другом. В полученные результаты вводят поправку на фон рассеянного в монохроматоре света. Чувствительность метода $8 \cdot 10^{-4}\%$ для Li , $4 \cdot 10^{-4}\%$ для Na и K и $4 \cdot 10^{-3}\%$ для Rb . Н. Ползуков 77200. Определение ионов Li , Na и K в силикатах пламеннофотометрическим методом. Дебра, Войнович (Dosage des ions Li , Na et K dans les silicates, par photométrie de flamme. Debras J., Voinovitch I. A.), Bull. Soc. franc. céram., 1958, № 38, 77—86 (франц.; рез. англ., нем.)

Изучено влияние сопутствующих элементов на точность определения Li , Na и K с помощью фотометра Ланге с интерференционными светофильтрами (пламя смеси пропана с воздухом). Установлено, что в присутствии Al и Mg получаются заниженные, а в присутствии Fe , Ti и Ca завышенные результаты определения Li ; Na и K при больших содержаниях также завышают результаты определения Li ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в конц-ии до 15 мг/мл не влияет. HCl в конц-ии $0,05$ — $0,9 \text{ н}$ уменьшает находимые кол-ва Li и K ; понижающее влияние на Na сказывается при конц-ии HCl $0,2$ — $0,8 \text{ н}$. Присутствие солей Li в конц-иях, равных или в 1,66 раз больших, не влияет на точность определения Na и незначительно уменьшает находимые кол-ва K . На основе проведенных исследований разработанный ранее метод определения Na и K в силикатах (РЖХим, 1957, 60828) распространен на случай определения в них Li , Na и K . При малых содержаниях Al , Fe , Ti , Ca и Mg к анализируемой пробе (1 г) прибавляют HF и H_2SO_4 , нагревают до появления паров SO_3 , остаток растворяют в воде и 5 мл конц. HCl и р-р разбавляют водой до 250 мл . Полученный р-р фотометрируют с соответствующим светофильтром для каждого элемента, сравнивая с серией р-ров, содержащих 2 — 150 мкг/мл Li , Na и K . В присутствии больших кол-в Al , Fe , Ti , Ca и Mg 125 мл р-ра, полученного, как описано выше, нейтрализуют аммиаком, добавляют 17 мл 25%-ного р-ра $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2 мл свежеприготовленного насыщенного р-ра $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и разбавляют водой до 250 мл . Профильтрованный р-р сравнивают на фотометре с серией стандартных р-ров, содержащих Li , Na и K (2 — 150 мкг/мл) и, кроме того, $2,5\%$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Н. Ползуков

77201. Применение производной полярографии при определении натрия и калия в керамических материалах. Уточнение условий определения и минимальные определяемые количества. Лукашев (Приложение на деривационная полярографический метод при определении на натрий и калий в керамич. суровини. Уточняване на опитните условия и минималните определяеми количества. Лукашев Л.), Изв. хим. ин-т, Бълг. АН, 1957, 5, 17—38 (болг.; рез. русск., англ.)

Рассмотрены теоретич. основы производной полярографии; разработан метод определения Na и K в керамич. материалах. Для уничтожения асимметрии обычный капельный электрод заменен на изогнутый капилляр диам. 85 м с периодом капания 1 сек . Для определения $> 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Na и K снимают общую суммарную производную кривую Na и K на фоне LiOH и $\text{pH} > 9,5$ в интервале от $-2,2$ до $-2,4 \text{ в}$ по отношению к насыщ. к.з., а затем производную кривую K на том же фоне после выделения его перхлоратным методом. На определяют по разности. Удаления O_2 из р-ра не производят. При анализе $7,5 \text{ г}$ тонкоизмельченной пробы в Pt -тигле смачивают несколькими

каллий 72%-ной HClO_4 , осторожно прибавляют 10 мл 35–40%-ной HF , по окончании бурной р-ции уваривают на песчаной бане до появления паров HClO_4 , охлаждают, прибавляют 2 мл HClO_4 и разбавляют водой до 100 мл. К 2 мл полученного р-ра прибавляют 2 мл 0,5 н. LiOH и 1 каплю 1 н. H_3PO_4 (для осаждения Са) и полярографируют при чувствительности гальванометра 1:10. Для отделения К от Na 2 мл анализируемого р-ра в центрифужной пробирке уваривают на песчаной бане до 0,2–0,3 мл, оставшимся р-ром смачивают стенки пробирки для растворения закристаллизовавшейся соли, прибавляют 3 мл безводн. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, подкисленного хлорной к-той, размешивают и центрифугируют 10 мин. Жидкость отделяют сифоном, осадок KClO_4 промывают 2 раза спиртом тем же способом, высушивают при 130° и растворяют в 3 мл воды. К полученному р-ру прибавляют 1 мл 0,5 н. LiOH , 1 каплю 1 н. H_3PO_4 и полярографируют при той же чувствительности. Р-р фона не следует держать в стеклянном сосуде более 1 месяца. Мол. соотношения Li:Na в анализируемом р-ре должны быть от 10:1 до 100:1, а Li:K от 16:1 до 100:1. При анализе образцов полевых шпатов, глин, фарфоровой массы, искусств. силикатов (фарфор, стеатит, кордиерит и т. п.), содержащих 0,5–15% щел. оксидов, а также при анализе природной воды получены хорошо воспроизводимые результаты. Продолжительность анализа 5–6 час.; ошибка < 3%.

Н. Чудинова

77202. Применение хроматографического метода и высокочастотной аппаратуры для определения калия и натрия в почвенных вытяжках. Сазки, Фудзиси (Application of chromatographic method and high-frequency apparatus for determination of K and Na in soil extract. Saeki Hideaki, Fujii Kazuo), Soil and Plant Food, 1957, 2, № 4, 190–194 (англ.)

Описаны 2 метода: прямой метод, по которому К и Na непосредственно определяют на бумажной хроматограмме (БХ), и косвенный титриметрич. метод, по которому К определяют ВЧ-титрованием после экстрагирования его из БХ. Для получения БХ 0,05 или 0,01 мл солянокислой почвенной вытяжки наносят на полоску бумаги Тойо № 50 (20×300 мм) и подвергают последнюю 2-кратному хроматографированию в одном и том же направлении по восходящему методу сначала с подвижным р-рителем, состоящим из смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -1 н. HCl (9:1), а затем (для удаления из БХ свободной HCl) смесью $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O (9:1). Величины R_f для К, Na и Са равны 0,11, 0,27 и 0,35 соответственно и > 0,5 для всех других элементов (Mg, Fe, Al, Mn, P). Высушенную БХ помещают в зазор между двумя плоскими электродами (4×20 мм) ВЧ-установки и, медленно перемещая БХ относительно электродов, снимают кривую зависимости между величинами R_f разделенных ионов и показаниями измерительного прибора ВЧ-установки. Сравнивая полученную кривую с кривой, снятой по стандартному р-ру с известными конц-иями К, Na и Са, определяют конц-ии К и Na в исследуемой почвенной вытяжке. Присутствие Са в стандартном р-ре необходимо потому, что зоны Na и Са несколько перекрываются. По той же причине титриметрич. методом можно с достаточной точностью определить лишь К. Для косвенного определения К из БХ вырезают соответствующую зону и экстрагируют из нее К горячей водой. Экстракт выпаривают досуха, остаток нагревают в течение 30 мин. при 450° для удаления следов свободной HCl , растворяют в 10 мл горячей воды и полученный р-р титруют с помощью той же ВЧ-установки в ячейке конденсаторного типа 0,001 н. р-ром

AgNO_3 . Ошибка определения 0,05 и 0,025 мг К составляет +5 и +10% соответственно. Для уменьшения ошибки при определении < 0,025 мг К к титруемому р-ру добавляют определенное кол-во р-ра чистого KCl и результат определяют по разности.

А. Горюнов

77203. Количественное определение калия в виде KBF_4 . Максимычева З. Т., Абдусаламов Н., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 4, 403–405

Разработан метод, основанный на осаждении К в форме KBF_4 с помощью HBF_4 из водно-спирт. р-ра. В центрифужную пробирку емк. ~ 47 мл вносят анализируемый р-р и добавляют 1 М спирт р-р HBF_4 (в кол-ве, в 5–6 раз большем стехиометрического). При содержании $\text{KCl} \geq 180$ мг общий объем смеси должен быть ≤ 45 мл, а при определении меньших кол-в KCl (75 мг) ≤ 12 мл; конц-ия $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в смеси должна составлять 50%. Через 30 мин. выделившийся осадок центрифугируют (жидкость над осадком сливают), промывают 87%-ным спиртом (до отрицательной р-ции на Cl^- в центрифугате), высушивают при 110 – 120° и взвешивают. При определении К в р-рах, содержащих 74,5–465,8 мг KCl , ошибка определения < 1,2%. С уменьшением кол-ва KCl < 74,5 мг ошибка значительно увеличивается. Присутствие ионов Li^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- и SO_4^{2-} в кол-вах, соответствующих 0,8 г LiCl , 2,5 г LiNO_3 , 0,6 г Li_2SO_4 и 2 г NaCl , определению не мешает. Метод неприменим в присутствии Rb и Cs.

А. Немодрук

77204. Быстрое радиометрическое определение калия в растворах при помощи счетчика Гейгера — Мюллера. Дрезина, Бекман (Radiologische Schnellbestimmung von Kalium mit dem Geiger-Müller-Zählrohr in Lösungen. Dresia H., Beckmann R.), Z. analyt. Chem., 1957, 159, № 1, 1–12 (нем.)

Параллельное включение нескольких больших (20 см) погружных счетных трубок (СТ) Гейгера — Мюллера позволяет значительно сократить продолжительность радиометрич. определения К в солевых рассолах. Несмотря на то, что натуральный фон (N_0) у больших СТ выше, чем у маленьких СТ, большие СТ выгоднее применять для кратковременных измерений активности вследствие большего числа считываемых импульсов (N_1) при одном и том же отношении $N_1:N_0$. Произведенный автором статистич. расчет погрешности измерений активности для такого случая показал, что затрата времени на одно измерение с заданной точностью ~ 1% снижается в зависимости от конц-ии К в рассоле до 4–15 мин. при параллельном включении двух больших СТ и до 3–10 мин. при параллельном включении трех СТ. Возможное совпадение отсчетов в параллельно включенных СТ не влияет на точность измерений. Влияние γ -излучения K^{40} на изменение чувствительности отдельных СТ легко устраняется их симметричным расположением в измерительной камере. Взвешанные твердые частицы глинистых минералов, часто присутствующие в природных рассолах, не оказывают заметного влияния на чувствительность СТ до конц-ии 3 вес.%. Зависимость скорости счета (чувствительности) СТ от конц-ии К в рассоле в области конц-ий 45–300 г/л KCl , связанная с самопоглощением мягкого β -излучения K^{40} , удовлетворительно описывается экспоненциальной функцией, что позволяет легко определить необходимые константы путем нескольких калибровочных измерений по чистым р-рам KCl . Необходимые поправки находят с помощью номограмм. Метод допускает применение самописца, включаемого через интегрирующее устройство с соответствующим образом подобранной постоянной времени, и позволяет осуществлять непрерывный контроль конц-ии К с ошибкой 2–3%.

А. Горюнов

77205. Прибор для пламеннофотометрического определения калия в производственных условиях. Фишер А. М., Финкельштейн А. И., Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1958, 8(11), 272—278. См. РЖХим, 1958, 4277.

77206. Разложение взрывчатых веществ с использованием перекиси водорода и едкого натра и определение иона калия во взрывчатых веществах в форме тетрафенилборкалия. Парпайон (L'attaque perhydrol-soude et le dosage de l'ion potassium dans les poudres à l'état de tétraphénylborate. Parpailon Maurice), Mém. poudres, 1957, 39, 417—428 (франц.)

Пробу взрывчатого в-ва (ВВ), содержащую соль К в кол-ве, соответствующем ~ 100 мг осадка, смачивают 2 мл C_2H_5OH (96°), добавляют 10 мл разб. H_2O_2 , 25 мл р-ра NaOH и помещают на водяную баню с т-рой 75°. Через 5 мин. добавляют 10 мл H_2O_2 , нагревают 20—25 мин. при 75°, кипятят для разложения избытка H_2O_2 , охлаждают, вводят 13 мл конц. HCl и 8 капель р-ра бромтимолового синего, кипятят 2 мин., охлаждают, фильтруют, устанавливают pH на уровне 6 и осаждают K^+ добавлением в течение 2 мин. 25 мл р-ра $(C_6H_5)_4BNa$ при перемешивании. Через 10 мин. осадок отфильтровывают (фильтр 172.124), промывают водой (100 мл), насыщенным осадителем, сушат 30 мин. при 110° и взвешивают. Отмечена целесообразность использования при расчете поправочного фактора, так как при анализе ВВ, не содержащих солей К, получают осадки, вес которых в большинстве случаев составляет 23 мг. Приведены результаты определения KNO_3 , K_2SO_4 , $KClO_4$, дитартрата К и К-соли желтого OS в различных ВВ. Т. Леви

77207. Хроматографическое изучение анионных комплексов. Часть I. Оксалатные комплексы двухвалентной меди. Сингх, Дей (Chromatographic study of anionic complexes. Part I. Complex cuprioxalate. Singh Eric John, Dey Arun K.), Z. analyt. Chem., 1958, 159, № 5, 332—334 (нем.)

Изучено хроматографич. поведение оксалатных комплексов $Cu(2+)$ при хроматографировании при 29° в течение 90 мин. по восходящему методу с подвижным р-рителем 50%-ным C_2H_5OH . Изучению подвергали системы с конц-иями 0,025 и 0,05 М по $CuSO_4$ при различных соотношениях ионов Cu^{2+} и $C_2O_4^{2-}$. До тех пор, пока при смешении р-ров $CuSO_4$ и $K_2C_2O_4$ наблюдается образование осадка, величины R_f имеют тенденцию к уменьшению вплоть до R_f , β при полном осаждении CuC_2O_4 . По мере обратного растворения осадка в избытке $K_2C_2O_4$, начинающегося в обеих системах при соотношении $Cu^{2+}:C_2O_4^{2-} = 1:5,2$, с образованием анионных оксалатных комплексов $Cu(2+)$ величины R_f снова быстро возрастают до значений 0,87 и 0,85 при соотношениях $Cu^{2+}:C_2O_4^{2-}$, равных 1:6,8 и 1:5,2, а затем снова уменьшаются до значений 0,80 и 0,78 при соотношениях $Cu^{2+}:C_2O_4^{2-} > 1:12$ и 1:16 для систем с конц-иями 0,025 и 0,05 М по $CuSO_4$ соответственно. А. Горюнов

77208. Изучение реакции иона меди с тиосемикарбазидом. Подчайнова В. Н., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1958, 8(11), 183—197

Установлено, что тиосемикарбазид (I) в кислой среде образует с Cu^{2+} окрашенное соединение состава $Cu:I = 1:2$ (определен хим. и физ.-хим. методами). Водн. р-ры этого соединения устойчивы при стоянии на свету в течение 2 час.; при более длительном стоянии из р-ров выделяются кристаллы и р-р обесцвечивается. Устойчивость р-ров сохраняется при <60°. Закон Бера соблюдается в интервале конц-ий Cu $1,5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л при pH ≤ 7. При определении Cu в Ni- или Zn-сплавах 0,5—1,0 г анализируемо-

го образца растворяют в 10—15 мл смеси разб. (1:4) HNO_3 и HCl, р-р выпаривают почти досуха, к остатку прибавляют 0,5—1,0 мл конц. HCl, 5—6 мл воды и нагревают до полного растворения солей. Полученный р-р разбавляют водой до 50 или 100 мл, перемешивают, отбирают аликвотную порцию 2—5 мл, прибавляют 5—6 мл 0,2%-ного р-ра I в 2 н. H_2SO_4 , разбавляют 2 н. р-ром H_2SO_4 до 25 или 50 мл, перемешивают и фотометрируют с красным светофильтром. Для построения калибровочного графика используют образцы Zn- или Ni-сплавов с известным содержанием Cu . При определении Cu в Au-сплавах 0,05—0,07 г образца растворяют при подогревании в 5—10 мл смеси (1:1) HNO_3 и HCl и р-р разбавляют водой до 50 мл. К 1 мл полученного р-ра в мерном цилиндре емк. 10 мл добавляют 2 мл воды, 2 мл 1%-ного р-ра I и перемешивают. В другой такой же цилиндр наливают 2 мл воды, 2 мл 1%-ного р-ра I и затем приливают из микробюретки титрованный р-р Cu^{2+} до сравнения окраски в обоих цилиндрах; уравнивают объемы р-ров в цилиндрах добавлением воды и рассчитывают конц-ию Cu . Результаты определений Cu в Au-сплавах описанным методом весьма мало отличаются от результатов других методов. Продолжительность одного определения 25—35 мин. Описаны также методики определения Cu в р-рах чистых солей и в присутствии Ni, Co, Fe, Ir, Ag и Au. Фотометрич. определение Cu мешает Cr. А. Золуля

77209. Определение металлов с помощью 2-(о-оксифенил)-бензоксазола. I. Гравиметрическое определение меди. Хориучи, Сайто (Horiuchi Yoshizo, Saito Minoru), Нихон какаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 607—610 (японск.)

Установлена возможность определения Cu осаждением из кислой среды с помощью 2-(о-оксифенил)-бензоксазола (I). К 20 мл анализируемого р-ра, содержащего 20 мл Cu , прибавляют 5 мл 6 н. CH_3COOH и 20%-ный р-р CH_3COONa до pH ~ 4 в присутствии индикатора метилового оранжевого. К этой смеси прибавляют 1%-ный р-р I и нагревают 30 мин. при 60° на водяной бане. Образующийся осадок $Cu(C_{12}H_8O_2N)_2$ отфильтровывают, высушивают 1,5—2 часа при 130° и взвешивают. Добавление винной к-ты к анализируемому р-ру предотвращает мешающее влияние Fe^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , VO_3^- и других ионов. Ким Су Эн

77210. Комплексометрический метод определения меди. Будевский О. Б., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 5, 535—537

Для отделения Cu от мешающих ее комплексометрич. титрованию примесей применено металлч. Fe. Установлено, что выделение Cu с помощью Fe по сравнению с другими методами ее отделения (родаминый и сульфидный методы и метод выделения на Al-пластике) является более простым и надежным. При определении Cu к кипящему серноокислему р-ру (конц-ия H_2SO_4 <1,2 н.), содержащему до 200 мг Cu , прибавляют водн. суспензию порошка Fe (>0,5 г). После прекращения выделения H_2 осадок Cu отфильтровывают, промывают 2—3 раза горячей водой декантацией и растворяют на фильтре в ~1 мл HNO_3 . Полученный р-р упаривают почти досуха, остаток растворяют в 100—150 мл воды, прибавляют 10—12%-ный NH_4OH до растворения $Cu(OH)_2$ и титруют 0,05 М р-ром комплексона III в присутствии мурексида в качестве индикатора. Ошибка определения <0,5%. Co, Ni и Cd определению не мешают. Sb, Bi и As (замедляющие растворение) не мешают, если их кол-во <2,5 мг. В присутствии 3 г $(NH_4)_2SO_4$ скорость цементации Cu заметно снижается; в присутствии 5 г $(NH_4)_2SO_4$ медь не выделяется совсем. А. Немодрух

разб. (1:4), к остатку воды и полученный перемешивают, прибавляют 1 мл разбавленного раствора. Для получения образцов для анализа берут 0,07 г образцов, смешивают с 50 мл воды и 5 мл 10%-ного раствора. При анализе образцов берут 0,07 г образцов, смешивают с 50 мл воды и 5 мл 10%-ного раствора. При анализе образцов берут 0,07 г образцов, смешивают с 50 мл воды и 5 мл 10%-ного раствора.

77211. Диалкил- и диарилдитиофосфорные кислоты как аналитические реактивы. Сообщение 5. Фотометрическое определение меди. Бусев А. И., Иваницкий М. И., Вестн. Моск. ун-та, 1957, № 5, 157—161. Установлено, что в качестве реактивов для определения Cu^{2+} дитиофосфаты (ДФ) имеют ряд преимуществ по сравнению с диэтилдитиокарбаминатом Na (обладающим по некоторой степени аналогичной стехиометрической группировкой): ДФ устойчивы по отношению к свету, обладают более высокой чувствительностью к Cu^{2+} , большей избирательностью, и р-ры и сухие препараты ДФ более стойки при хранении. ДФ образуют с Cu^{2+} малорастворимые соединения, экстрагирующиеся органич. р-рителями. Интенсивная желто-оранжевая окраска получаемых экстрактов устойчива и пригодна для фотометрич. определения Cu^{2+} . Недостатком ДФ является их способность реагировать с Cu^{2+} не только с образованием дитиофосфатов Cu^{2+} , но и с восстановлением Cu^{2+} до Cu^+ ; последняя с ДФ образует белые осадки. При фотометрич. определении Cu^{2+} с помощью диэтилдитиофосфата К (I) с целью предотвращения восстановления Cu^{2+} до Cu^+ рекомендуется применять р-ры I с конц-ей $\leq 0,001 \text{ M}$; конц-я Cu^{2+} не должна превышать 2 мг/л . Анализируемый р-р, содержащий до $2,5 \text{ γ}$ Cu^{2+} , разбавляют водой до $\sim 30 \text{ мл}$, подкисляют 2 н. р-ром H_2SO_4 (1—2 мл) и прибавляют 2—8-кратный избыток $0,001 \text{ M}$ р-ра I. Образующийся диэтилдитиофосфат Cu^{2+} быстро (чтобы не допустить восстановления Cu^{2+} до Cu^+) экстрагируют тремя порциями CHCl_3 (по 5 мл). Экстракты фильтруют в мерную колбу емк. 25 мл, разбавляют хлороформом до метки и измеряют оптич. плотность в 10-мм кювете при 420 мμ (максимум светопоглощения), используя CHCl_3 в качестве р-ра сравнения. Закон Бера соблюдается при конц-ях Cu^{2+} $0,015\text{—}0,1 \text{ γ/мл}$. Состав образующегося окрашенного соединения (найденный фотометрич. методом) характеризуется ф-лой $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{P}]_2\text{Cu}$. Мол. коэф. экстинкции комплекса при 420 мμ равен $1,7 \cdot 10^4$. Из других элементов только Bi образует диэтилдитиофосфат, заметно поглощающий при 420 мμ. Метод применен для определения Cu в металлах Al , Cd , Zn , Ni и в сталях. Сообщение 4 см. РЖХим, 1958, 77223.

77212. Микропотенциометрическое определение серебра с помощью триазолов. Ломакина Л. Н., Тарасевич Н. И., Агасян П. К., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 270—273. Описан метод, основанный на микропотенциометрич. титровании Ag^+ р-рами бензотриазола (I) и бромбензотриазола (II) с применением комбинированного индикаторного микроэлектрода (РЖХим, 1957, 8113). 1 мл 0,02 н. AgNO_3 и 5—7 мл воды помещали в стакан емк. $\sim 20 \text{ мл}$, опускали микроэлектрод, включали его в потенциометрич. систему с Ag -индикаторным и насыщ. сульфатнортутовым сравнительным электродами и титровали р-ром I или II из микробюретки Шилова при перемешивании током N_2 или CO_2 , проходящим через капилляр микроэлектрода. Установлено, что при титровании р-ром II наблюдается более отчетливый скачок потенциала: величина скачка в кислой среде меньше, чем в нейтральной, но достаточна для определения конца титрования (500—700 мВ); наиболее благоприятной средой для проведения титрования является 0,05—0,1 н. HNO_3 ; 100-кратное кол-во Pb , Zn , Ni , Co не мешают определению Ag . В присутствии комплексона III возможно определение Ag при помощи II и в присутствии Cu , Co , Ni , Zn , Ti и Pb при соотношении $\text{Ag}:\text{M}$ 1:200 в нейтр. и слабощелочной средах; Cl^- не мешает. Ошибка титрования при этом колеблется в пределах 0,02—0,04 мг для кол-ва Ag $\sim 0,5\text{—}2,5 \text{ мг}$. Анионы J^- ,

$\text{CN}_4\text{—S}_2\text{O}_3^{2-}$ мешают определению. Метод применен к анализу Ag -сплава, содержащего Ag , Cu и Ni , а также к анализу Pb - Ag -руды, содержащей Pb , Zn , Cu и Ag , и получены вполне удовлетворительные результаты.

Р. Моторкина

77213. Пламеннофотометрическое определение серебра в черновой меди. Галлоуэй (Flame-photometric determination of silver in blister copper. Gallo way N. Mc N.), Analyst, 1958, 83, № 987, 373—374 (англ.).

Для анализа применяют спектрофотометр Цейса PMQ 11 с приставкой для кислородно-водородного пламени. Образец черновой меди (58,34 г) растворяют в достаточном кол-ве конц. HNO_3 ($\sim 225 \text{ мл}$), добавляя ее порциями по 30 мл, прибавляют 1 мл брома для окисления S , выдерживают 10 мин., добавляют 50 мл HNO_3 (1:1), нагревают до растворения остающейся меди, кипятят для удаления брома, добавляют 100 мл воды и 5 мл 20%-ного р-ра NaCl , кипятят 10 мин. и выдерживают 10—12 час. в темном месте. Образующийся осадок AgCl отфильтровывают, промывают попеременно холодной водой и холодной 5%-ной HNO_3 и растворяют на фильтре в двух порциях (по 10 мл) NH_4OH (1:3). Фильтр промывают сначала горячей 20%-ной HNO_3 (20 мл), а затем 2 порциями по 10 мл NH_4OH , и, наконец, 3 раза водой, и соединенные фильтраты разбавляют водой до 100 мл. В полученном р-ре определяют Ag по линии 338,3 мμ (при этой длине волны пламя обладает ничтожно малым фоном). Калибровочный график строят по стандартным р-рам, содержащим до 10 мг Ag , 40 мл NH_4OH (1:3) и 20 мл 20%-ной HNO_3 в 100 мл р-ра. Описанным методом определяют 1—100 $\gamma/\text{мл}$ выделенного Ag . Продолжительность анализа 2 часа.

Н. Полуэктов

77214. Применение мышьяково-органических соединений в анализе неорганических веществ. I. o-Аминобензоларсоновая кислота как аналитический реактив для открытия и определения малых количеств золота. Чэн Тянь-чи, Е Шуай-гуань, Хуасюэ сюэбао Acta chim. sinica, 1957, 23, № 6, 474—479 (кит.; рез. англ.).

Изучена возможность применения o-аминобензоларсоновой к-ты (I) в качестве реактива для открытия и определения малых кол-в Au^{3+} . Установлено, что при взаимодействии I (1%-ный водн. р-р) с Au^{3+} при pH 4 (буферный р-р $\text{HCl—CH}_3\text{COONa}$) образуется красная окраска или осадок. Открываемый минимум 0,6 [DF] при предельном разбавлении 1:8 000 000. Из катионов открытия Au^{3+} не мешают Ag^+ , Mg^{2+} , Be^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , J^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ti^{4+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} и Bi^{3+} . Мешают Fe^{2+} и Hg^+ , восстанавливающие Au^{3+} до металлич. Au . Ионы Sn^{2+} и Pd^{2+} образуют соответственно оранжево-желтую и темно-желтую окраску. Pt^{4+} образует красный растворимый комплекс только при нагревании. Влияние Fe^{3+} устраняется добавлением нескольких капель 5%-ного р-ра комплексона III (II), а влияние Cu — осаждением ее избытком I с последующим прибавлением 10%-ного водн. р-ра KCN . Из анионов не мешают Cl^- , F^- , CH_3COO^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , цитраты, тартраты, комплексонаты; мешают CN^- и SCN^- , образующие с Au^{3+} устойчивые комплексы. При колич. определении Au^{3+} к анализируемому р-ру прибавляют 10 мл буферного р-ра $\text{HCl—CH}_3\text{COONa}$, 2 мл 0,5%-ного р-ра I, разбавляют водой до 50 мл, выдерживают 5 мин. при 60°, отстаивают при комнатной т-ре в течение 40—90 мин. в зависимости от кол-ва Au^{3+} и фотометрируют с зеленым светом (фильтром (при 500—520 мμ)). Закон Бера соблюдается в пределах конц-ий 0—370 γ Au^{3+} в 50 мл р-ра. Из катионов определению мешают Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Be^{2+} , Al^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ,

Pt^{4+} и Pd^{2+} . Не мешают Ca^{2+} и Cd^{2+} ; влияние Pb^{2+} и Fe^{3+} устраняется добавлением II. Из анионов мешают F^- и HPO_4^{2-} .

А. Петренко
77215. Аналитическое применение фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда. Определение бериллия в горных породах, минералах и сплавах. Мустафин И. С., Матвеев Л. Ю., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 259—262

Описан фотометрич. метод определения Be в бронзах и берилле при помощи дихлорсульфодиметилорксофуксондикарбоновой кислоты (I), известной как краситель «хромоксановый чистоголубой БЛД» и названной авторами «альберон». На фотометре Пульфриха изучен характер светопоглощения I и комплекса Be с I; методом Жоба-Остромысленского установлено, что в комплексе 1 молекула I связана с 1 атомом Be. Чувствительность р-ции 0,1 μ м/мл Be. При определении Be в бронзах 0,1 г анализируемого образца растворяют в 5—10 мл HNO_3 (1:1), выпаривают досуха, повторяют выпаривание с 2—3 мл HCl (1:1), остаток растворяют в HCl (1:100) и р-р разбавляют соляной к-той (1:100) до 200 мл. К 0,5 мл полученного р-ра добавляют 8 мл буферного р-ра с pH 4,4—4,8, 0,5 мл 5%-ного р-ра комплекса III, 1 мл 0,1%-ного водн. р-ра I и через 5—10 мин. фотометрируют при 570 мμ в 0,5-см кювете. Описан также новый метод разложения берилла с последующим определением по вышеописанной методике. Установлено, что вместо сплавления с бифторидом K можно применять сплавление смеси берилла и графита со смесью $Na_2CO_3 + K_2CO_3$.

Р. Моторкина
77216. Определение магния с помощью титанового желтого. Шиллинг (Über die Magnesumbestimmung mit Titangelb. Schilling G.), Z. landwirtsch. Versuchs- und Untersuchungswesen, 1957, 3, № 3, 236—244 (нем.; рез. англ., русск.)

Изучен ранее описанный метод определения Mo с помощью титанового желтого (I) (РЖХим, 1955, 34685). Установлено, что ур-ние $\Delta E = (a_1 - a_2) k m_{Mg} S = \beta k m_{Mg} S'$ (где ΔE — разность экстинкций р-ров, содержащих и не содержащих Mg; a_1 и a_2 — соответственно мол. коэф. экстинкций красного комплекса Mg с I и желтого I; m_{Mg} — кол-во Mg в 100 мл р-ра; S — толщина слоя в см) лучше всего выполняется при применении светофильтра S 53 (фотометр Пульфриха) и введении в анализируемый р-р $\geq 2,5$ мл 0,05%-ного р-ра I на 0—100 μ г Mg. Выполнимость ур-ния $\Delta E = \text{const } m_{Mg}$ зависит от продолжительности старения р-ра I и других факторов. При использовании колориметра Ланге ошибка измерения составляет $dm_{Mg}/m_{Mg} = 0,4343 \cdot 10^E (1 + 10^{\Delta E}) dJ/\Delta E \cdot J_+$, где dJ — абс. разность интенсивностей света (константа аппаратуры), J_+ — интенсивность применяемого источника света, E_0 — экстинкция р-ра, не содержащего Mg (р-р сравнения). Отмечена значительная зависимость ошибки измерения от ΔE . При постоянной величине E_0 , J_+ и dJ оптимальный интервал измерений отвечает $\Delta E = 0,14 - 1,32$. Величина β зависит от длины волны и при 543 мμ достигает максимума, поэтому рекомендуется применять интерференционный фильтр с макс. пропусканием при 545 мμ (в этом случае $S = 11$ см). Установлено, что на практике достаточно хорошие результаты определения Mg с I получаются при употреблении 2,5 мл 0,05%-ного р-ра I и $S = 3$ см. Присутствие $\leq 100 \mu$ P_2O_5 , $\leq 600 \mu$ SiO_2 , K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , ≤ 500 мг $NaCl$ и ≤ 26 мг St^{2+} в отсутствие CO_3^{2-} не мешает определению Mg с I. На основе полученных результатов разработана методика определения 5—100 μ г Mg в ≤ 80 мл нейтр. или слабнокислого р-ра. Т. Леви

77217. Определение магния в чугунах со сфероидальным графитом. (4-й метод). Лео (Über die Bestimmung von Magnesium in Kugelgraphiteisen (Methode IV). Leo Rudolf), Wiss. Z. Hochschule Schwer-

maschinenbau Magdeburg, 1957, 1, № 3, 237—239 (нем.)

В дополнение к ранее описанным трем методам определения Mg в чугунах со сфероидальным графитом (РЖХим, 1958, 46381) изучена применимость для этой цели 4-го метода (РЖХим, 1957, 15993). Разработана методика, пригодная для определения 0,01—0,1% Mg в чугунах со сфероидальным графитом и в железах, содержащем Mg. Анализируемый образец (1 г) растворяют в 40 мл HCl (уд. в. 1,18) при прибавлении по порциям 1 г $KClO_3$, выдерживают ~ 15 мин., кипятят для удаления избыточного Cl_2 , добавляют 2 г твердого NH_4Cl , нейтрализуют аммиаком (уд. в. 0,9) до тестовидной консистенции осадка $Fe(OH)_3$, вводят небольшой избыток NH_4OH (уд. в. 0,9) и 25 мл разб. NH_4OH (1:2), нагревают, пропускают ~ 25 мин. струю H_2S при перемешивании, отстаивают и фильтруют (при появлении муты в фильтрате к нему добавляют NH_4OH и нагревают). К полученному фильтрату прибавляют 10 мл 10%-ного р-ра аскорбиновой к-ты (I), выдерживают 10 мин., вводят 10 мл 10%-ного р-ра KCN и после обесцвечивания 2 мл р-ра триэтанолamina (1:1), нагревают, добавляют 5 мл р-ра I (рН р-ра I предварительно устанавливают при помощи NH_4OH на уровне 10) и титруют при ~ 70° 0,01 M р-ром комплексона III в присутствии эриохромового черного Т. При определении 0,03—0,07% Mg ошибка составляет $\leq 0,001\%$, а при определении 0,01—0,1% Mg $\pm 0,005\%$. Т. Леви

77218. Комплексометрическое титрование (хелатометрия). XXXVI. К маскированию железа триэтанолaminом. Определение кальция с использованием тимолфталенинкомплексона в качестве индикатора. Пришибил, Кёрбл, Кысил, Вобора (Komplexometrické titrace (chelatometrie). XXXVI. Příspevek ke stínění železa triethanolaminem. Stanovení vápníku na thymolftaleinkomplexon. Přibíl Rudolf, Korbil Jiří, Kysil Bohdan, Vobora Jifi), Chem. listy, 1958, 52, № 2, 243—246 (чешск.)

Описан быстрый метод комплексометрич. определения Ca в присутствии больших кол-в Fe^{3+} после маскирования Fe^{3+} триэтанолaminом (I). Если к анализируемому р-ру, содержащему Fe, предварительно прибавить р-р комплексона III (II) в кол-ве, эквивалентном ~ $1/2$ содержания Fe, то после прибавления I и подщелачивания получаются бесцветные р-ры, облегчающие точное титрование Ca даже при высоких конц-ях Fe. Подходящим индикатором является тимолфталенинкомплексон (III). При определении Ca к ≤ 50 мл слабнокислого анализируемого р-ра, содержащего 2—40 мг Ca и до 84 мг Fe, прибавляют избыток (12—25 мл) 0,05 M р-ра II и 5 мл р-ра I (1:2). Полученный р-р, окрашенный в коричневый цвет, подщелачивают 1 н. р-ром $NaOH$ (≤ 10 мл) до обесцвечивания, разбавляют водой до 100 мл, прибавляют несколько капель 0,1%-ного водн. р-ра III и избыток II оттитровывают 0,05 M р-ром $CaCl_2$ до синей окраски. При больших кол-вах Fe синяя окраска р-ра исчезает по истечении 5—14 мин. и в этом случае р-р необходимо дотитровывать до восстановления синей окраски (можно также ввести ~ 0,2 г KCN). Метод особенно пригоден для быстрого определения Ca в силикокальций, который переводят в р-р сплавлением со смесью $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ (1:1) и Na_2O_2 . Ошибка определения $\pm 0,15\%$. Сообщение XXXV см. РЖХим, 1958, 73701.

Karel Kámen

77219. Комплексометрический метод определения кальция и магния в железной руде с применением катионитов. Даценко О. В., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1296—1298

0,5 г тонкоизмельченной железной руды растворяют в 15 мл конц. HCl и р-р выпаривают до сиропообраз-

его состояния, разбавляют горячей HCl (1:4) до 30 мл. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают 2—3 раза подкисленной водой. Фильтрат выпаривают до 2—3 мл, разбавляют водой до 30 мл и прибавляют 20 мл 20%-ного р-ра лимонной к-ты и по выделению NH₄OH до слабощел. р-ции. Полученный р-р пропускают через колонку с катионитом СБС в NH₄⁺-форме, а Ca и Mg задерживаются на колонке. Колонку промывают 3—4 раза водой и элюируют Ca и Mg из колонки 100 мл HCl (1:4), промывают 3—4 раза водой и в объединенном элюате, после нейтр-ции его щелочью, аммиаком по метиловому оранжевому, определяют в одной аликвотной порции сумму Ca и Mg титрованием 0,1 н. р-ром комплексона III в аммиачной бифторной среде с индикатором эриохромовым черным Т, а в другой порции — один Ca титрованием тем же р-ром в среде 4%-ного р-ра NaOH в присутствии индикатора мурексиды. Содержание Mg вычисляют по разности. Если присутствует Mn, то перед титрованием с обоими аликвотными порциями р-ра приливают по 10 капель 1%-ного р-ра NH₂OH·HCl.

А. Горюнов
77220. Микроскопический метод обнаружения карбонатов щелочноземельных металлов в почвах. Мателский (A microscopic method for the detection of alkaline earth carbonates in soils. Matelski R. P., Soil. Sci. Soc. America Proc., 1957, 21, № 6, 582—594 (англ.).)

Отбирают 500 почвенных частичек (ПЧ) размерами 0,05—0,02 мм, равномерно распределяют их по предметному стеклу, смачивают 1—2 каплями 10,7 н. H₂SO₄, а через 1—3 мин. сосчитывают под микроскопом при увеличении ~ 145-х число таких ПЧ, вокруг которых образуются иглообразные кристаллики (ИК) CaSO₄ и MgSO₄. ПЧ, являющиеся целонокarbonатными включениями или обломками руд, обстрают значительно большим числом ИК, чем ПЧ, лишь покрытые слоем карбонатов той или иной толщины, благодаря чему различные типы carbonатных ПЧ легко отличать друг от друга. Чем тоньше слой карбонатов на ПЧ, тем меньше образуется вокруг них ИК. Очень мелкие ПЧ, тонкие частички ила, размерами 0,02—0,002 мм, а также глинистые ПЧ также можно испытывать на присутствие в них карбонатов, хотя подсчет ИК, образующихся вокруг тонких ПЧ, очень труден. В тех случаях, когда требуется лишь качествен. обнаружение присутствия в почве карбонатов и (или) определение их типа, то подсчитывают лишь относительное число ИК, образующихся вокруг ПЧ, чем и устанавливая преобладающий в данной почве тип присутствующих карбонатов.

А. Горюнов
77221. Отделение и определение небольших количеств бария в присутствии стронция и кальция. Токштейн, Новак (Dělení a stanovení malých množství barya vedle stroncia a vápníku. Tockstein Antonín, Novák Vlastimil), Chem. listy, 1958, 52, № 2, 269—275 (чешск.).

Разработан метод колич. отделения небольших кол-в Ba (< 1 мг) от больших кол-в Sr и Ca в форме BaSO₄, селективно выделяемого из охлажд. аммиачного р-ра комплексов вышеприведенных металлов с этилендиаминтетрауксусной к-той (I) после прибавления избыточного р-ра Co(NO₃)₂ в присутствии K₂SO₄. Ba в выделенном BaSO₄ определяют полярографически ранее описанным методом (Tockstein A., Šerák L., Chem. listy, 1952, 46, 539), металлы вытесняются из своих комплексов с I при действии Co²⁺ в последовательности: Ba, Sr и только незначительно Ca. Чтобы достичь колич. отделения Ba, анализ ведут при возможности большой концентрации NH₄OH (11 М), низкой т-ре, ~ 20-кратном избытке SO₄²⁻ (по отношению к Ba²⁺) и только при 0,5—2%-ном избытке I (необходимом для перевода

сульфатов щел. металлов в р-р) и Co²⁺ (по отношению к I). Применяемый NH₄OH не должен содержать карбонатов. В процессе анализа анализируемые р-ры необходимо защищать от влияния CO₂ и O₂ воздуха (аммиачный комплекс Co³⁺ дает с I более стабильные комплексы, чем щел.-зем. металлы). В большинстве случаев (81%) относительная ошибка определения Ba достигает ±3%, а в остальных случаях (19%) она не превышает ±4,5%. Ошибка самого разделения составляет в среднем ±0,5%. При анализе к пробе, в которой комплексометрич. методом определено общее содержание щел.-зем. металлов, прибавляют небольшой избыток 0,1 или 0,2 М р-ра Na₂-соли I, 5 мл насыщ. р-ра K₂SO₄ в 11 М NH₄OH и 3—5 мл 11 М NH₄OH, охлаждают льдом в течение 10 мин., прибавляют небольшой избыток (0,1 мл) 1 М Co(NO₃)₂, охлаждают ледяной водой в течение 2—3 мин., центрифугируют, прибавляют 2 капли ацетона (для понижения поверхностного натяжения) и осторожно удаляют жидкость над осадком. Осадок BaSO₄ растворяют в 0,05—0,01 мл 0,1 М аммиачного р-ра Na₂-соли I, прибавляют 5 мл насыщ. р-ра K₂SO₄ в 11 М NH₄OH и 5 мл 11 М NH₄OH, охлаждают льдом в течение 10 мин., размешивают, прибавляют 0,1—0,15 мл 0,1 М Co(NO₃)₂, перемешивают, охлаждают льдом в течение 3 мин. и центрифугируют. Осадок растворяют в определенном кол-ве аммиачного р-ра комплекса Ag с I (1—2 мл 0,005 М р-ра), прибавляют 0,5 мл 0,5%-ного р-ра желатини, 0,25 мл р-ра фуксина (насыщ. р-р фуксина разбавляют водой в соотношении 1:10), разбавляют водой до 10 мл и полярографируют. Высоту полученной полярографич. волны отсчитывают от высоты волны того же кол-ва комплекса Ag в отсутствие BaSO₄; по разности определяют кол-во Ba.

Jiří Vaněček
77222. Изучение количественного осаждения в водных и неводных средах. Определение сульфата бария. Гупта, Бхаттачария (Quantitative precipitation studies in the aqueous non-aqueous media estimation of barium sulphate. Gupta Tara Chandra, Bhattacharya Abani K.), Z. analyt. Chem., 1958, 161, № 5, 321—323 (англ.).

Установлено, что при гравиметрич. определении Ba в форме BaSO₄ получаются заниженные результаты, если конц-ия применяемой для осаждения H₂SO₄ < 0,5 н. Так, для 0,25%-ной H₂SO₄ ошибка анализа составляет —1,58%, для 0,167%-ной H₂SO₄ — 2,2% и для 0,125%-ной H₂SO₄ — 2,9%. При осаждении к 50 мл кипящего р-ра, содержащего 0,3147 г BaCl₂, прибавляли 1 мл конц. HCl и постепенно горячей р-р H₂SO₄ в таком кол-ве, чтобы общее кол-во H₂SO₄ было во всех случаях одинаковым. В присутствии C₂H₅OH или ацетона получаются лучшие результаты. Кондуктометрич. методом определено произведение растворимости (ПП) BaSO₄ при 29° в различных спирт. р-рах (в скобках приведены конц-ии C₂H₅OH): 7,55 · 10⁻¹¹ (9,9%); 4,69 · 10⁻¹¹ (11,9%); 4,033 · 10⁻¹¹ (18,0%); 2,45 · 10⁻¹¹ (28,8%). В 11,9%-ном ацетоне ПП BaSO₄ составляет 2,03 · 10⁻¹¹ при 24°, а в чистой воде 9,9 · 10⁻¹¹.

Н. Туркевич
77223. Диалкил- и диарилдитиофосфорные кислоты как аналитические реактивы. Сообщение 4. Отделение кадмия от цинка и других элементов. Весовое и титриметрическое определение кадмия. Бусев А. И., Иванютин М. И., Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 3, 312—318 (рез. англ.).

Установлено, что диэтилдитиофосфат кадмия [(C₂H₅O)₂PSS]₂Cd удовлетворяет всем основным требованиям, предъявляемым к формам выделения и формам взвешивания. Разработан относительно быстрый весовой метод определения Cd в присутствии Zn, а также Ni, Co, Mn, Al, Fe, Cr, Mg, щел.-зем. и щел. металлов. Метод может быть применен при анализе природ-

ных и технич. материалов. Сообщение 3 см. РЖХим, 1958, 57192.

77224. Потенциометрический метод определения цинка и кадмия при их совместном присутствии. Агасян П. К., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 5, 532—534

При титровании Zn р-ром $K_4Fe(CN)_6$ (I) образуется осадок состава $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$; в случае Cd образующийся осадок при отсутствии солей калия состоит из $K_2CdFe(CN)_6$ и $Cd_2Fe(CN)_6$ в соотношении 20:1, сохраняющемся практически постоянным. Вследствие этого при установке титра I по чистой соли Cd предложено пользоваться эмпирич. титром. При потенциометрич. титровании (ПТ) смеси Zn и Cd в уксуснокислых р-рах обнаружено 2 скачка потенциала: 1-й скачок соответствует концу титрования Zn (0,6—0,5 в), а 2-й — концу титрования Cd (0,35—0,25 в). ПТ Zn и Cd в их смесях проводят в 0,2 M CH_3COOH при 60—70° при тщательном перемешивании. Перед началом ПТ на каждые ~ 50 мл титруемого р-ра прибавляют по 1 мл 1%-ного р-ра $K_4Fe(CN)_6$. Показания потенциометра записывают через 2 мин. после прибавления порции ~ 0,02 M р-ра I. Измерение потенциала рекомендуется проводить компенсационным методом; конечную точку определяют по максим. значению $\Delta E/\Delta V$, где ΔE — изменение потенциала при добавлении ΔV мл р-ра I. Титр р-ра I устанавливают по чистым солям Zn и Cd в отдельности. Если соотношение Zn:Cd < 1, то 1-й скачок, соответствующий содержанию Zn, становится почти неуловимым, а 2-й скачок точно соответствует суммарному содержанию Zn и Cd. В таких случаях титруют сумму Zn и Cd в 0,2 M CH_3COOH , а для определения Zn 2-ю аликвотную порцию р-ра титруют в 0,2 M HCl (в этой среде скачок потенциала соответствует содержанию только Zn). По разности двух титрований находят объем р-ра I, соответствующий содержанию Cd. Метод применен для анализа люминофоров, состоящих из чистых ZnS и CdS. Продолжительность анализа ~ 30 мин., ошибка ≤ 0,5%. А. Немодрук

77225. Об открытии цинка в рудах методом растирания. Ожигов Е. П., Сообщ. Дальневост. фил. АН СССР, 1958, вып. 9, 127—129

Тетрароданомеркуриат Cu (I), предложенный ранее для открытия Zn в минералах методом растирания (РЖХим, 1955, 55417), применен для открытия Zn в рудах различного состава (полиметаллич. и флюоритовые руды и концентраты). К 5—10 мг измельченной пробы прибавляют 3—4-кратное кол-во смеси NH_4Cl с NH_4NO_3 , перемешивают, нагревают до появления желтой окраски, охлаждают, прибавляют небольшое кол-во I и 1 каплю H_2SO_4 (1:1). В присутствии Zn в месте соприкосновения к-ты со смесью появляется сиреневая или темно-сиреневая окраска. Интенсивность окраски находится в прямой зависимости от содержания Zn. Чувствительность р-ции ~ 0,2%; определяемый минимум ~ 0,2 мг Zn. А. Немодрук

77226. К вопросу об определении цинка резорцином. Арван Х. Л., Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1958, 8(11), 198—203

Изучена возможность практич. использования изменения светопоглощения р-ров резорцина в аммиачной и кислой средах для определения Zn^{2+} (0,1—2,0 мг/мл). Установлено, что в аммиачной среде увеличение концентрации Zn^{2+} приводит к возрастанию светопоглощения в области 600—620 мμ. Полного развития окраски р-ра достигнуть не удается, что не позволяет применить метод для определения Zn^{2+} . При подкисления аммиачного р-ра наблюдается светопоглощение при 480 мμ и прекращается рост общего светопоглощения, однако интенсивность последнего зависит от состояния аммиачного р-ра, подвергнутого подкислению. Приостановить процесс всегда в строго определенной фазе

не удается. Значительно влияет присутствие Zn^{2+} на изменение спектров поглощения резорцина в солянокислых р-рах (резко усиливаются полосы поглощения при 520 и 665 мμ, которые в отсутствие Zn^{2+} только намечаются). Рост общего поглощения и перераспределение максимумов ускоряются при нагревании. Окраску р-ров можно стабилизировать разбавлением водой предварительно нагретых кислых интенсивно окрашенных р-ров, однако даже незначительное изменение режима обработки р-ров ведет к плохой воспроизводимости результатов. На основе полученных данных установлена непригодность рассмотренного метода для колич. определения Zn^{2+} . А. Зозуля

77227. Новый вариант метода внутреннего электролиза. П. Определение цинка. Загорчев, Липчинский, Шейтанов, Йорданов (Нов вариант метода для внутреннего электролиза. II. Определение цинка. Загорчев Б., Липчинский А. Л., Шейтанов Х. Р., Йорданов Б.). Годшник Хим.-технол. ин-т, 1956, (1957), № 1, 217—220 (болг.; рез. русск., нем.)

Новый вариант метода внутреннего электролиза (сообщение I, РЖХим, 1957, 4678) применен для определения Zn. В качестве материала для приготовления анода используют Na-амальгаму, получаемую электролизом насыщ. р-ра NaOH при 3а и 6 в. При анализе применяют целлюлозную гильзу с коллоидным покрытием, которую выдерживают ~ 1 час в насыщ. р-ре Na_2SO_4 , подщелоченном NaOH. К анализируемому р-ру $ZnSO_4$ при помешивании добавляют конц. р-р NaOH до слабощел. р-ции, разбавляют водой до 70—80 мл и ведут внутренний электролиз с омедненным электродом Винклера в качестве катода, соединенным с амальгамным анодом. В этих условиях ~ 50 мг Zn осаждаются на катоде за ~ 45 мин. При 5—100 мг Zn относительная ошибка составляет ~ 0,3%. Т. Лева

77228. Определение содержания цинка в никелевых электролитах. Клячко И. Р., Виноградова А. Д., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 5, 540—541

Содержание Zn в никелевых электролитах (НЭ) определяют с помощью метилового фиолетового в присутствии роданида (Кузнецов В. И., Ж. аналит. химии, 1947, 2, 373). Чувствительность р-ции 5·10⁻⁴%. Так как в НЭ содержание Zn допускается до 5·10⁻⁴%, то в случае положительной р-ции на Zn НЭ разбавляют в 10 раз и повторяют определение. Положительная р-ция на Zn в этом случае указывает на непригодность НЭ. Для более точного колич. определения Zn в НЭ последний разбавляют в 20, 30 и 40 раз и снова повторяют определение. Отмечают разбавление, при котором еще происходит изменение окраски реактива после прибавления анализируемого р-ра. Содержание Zn в НЭ находят умножением кратного числа разбавлений на чувствительность р-ции. А. Немодрук

77229. Полярграфическое определение цинка в никелевом катализаторе. Витвицкая (Polarograficzne oznaczenie cynku w katalizatorze niklowym. Witwicka Jadwiga), Przem. spożywczy, 1958, 12, № 4, 157—158 (польск.)

Описан метод определения примесей Zn (< 0,5%) в Ni-катализаторе. 0,02—0,1 г пробы растворяют при нагревании на водяной бане в 5 мл р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$ (5%-ный р-р соли в насыщ. р-ре KCl разбавляют водой в 10 раз) или в < 30 мл 0,5 M тартрата K, разбавляют бидистил. водой до 50 мл, отбирают 10 мл р-ра и полярграфируют при непрерывном пропускании N_2 или H_2 в течение 20 мин. Затем к этому же р-ру прибавляют стандартный р-р $ZnSO_4$ и после пропускания N_2 в течение 5 мин. снова полярграфируют. Рабочий р-р $ZnSO_4$ готовят 10-кратным разбавлением ~ 1%-ного исходного р-ра $ZnSO_4$ и прибавляют к полярграфируемому р-ру в таком кол-ве, чтобы высота полярграфич. волны увеличилась на ≤ 30%. Кол-во Zn в

не Zn^{2+} на в солю-
поглощения
 pH только
перераспре-
нагревании.
завлением
интенсивно
тельное наме-
кой воспро-
енных дави-
ного мето-
А. Зозуля

вычисляют по ф-ле: $x = V_w \cdot C_w \cdot V_n (h_1 - hV_w/V_n) / [V_n g h_1 - (h_1 - hV_w/V_n)]$, где V_w — кол-во прибавленного р-ра $ZnSO_4$ в мл, V_n — общий объем анализируемого р-ра в мл, V_n — кол-во р-ра в поляррографич. сосуде в мл, C_w — конц-ия р-ра $ZnSO_4$ в мг/мл, g — навеска в г, h и h_1 — высота поляррографич. волны до и после прибавления $ZnSO_4$ соответственно. Относительная ошибка определения Zn в присутствии $(NH_4)_2C_2O_4$ составляет $\pm 4,5\%$. Pb , Cu и Fe не мешают. Вместо р-ра тартрата K можно применять р-р тартрата Na . Для Zn на фоне $(NH_4)_2C_2O_4$ тартрата K и тартрата Na соответственно равен $-1,20$, $-1,19$, и $-1,46$ в.

Н. Туркевич

Новый метод определения ртути в рудах, содержащих ртуть. Лю Пэй-ли, Хуасюэ шицеэ, 1957, № 12, 569—570 (кит.)

Описан точный и быстрый метод, основанный на восстановлении Hg^{2+} с помощью Fe -порошка при нагревании до металл. Hg , конденсировании Hg -паров, растворении металл. Hg в HNO_3 и титровании полученного р-ра стандартным р-ром $KSCN$ в присутствии $Fe(NO_3)_3$ в качестве индикатора. Анализируемую пробу ($0,15-1,0$ г), высушенную при $105 \pm 5,0^\circ$, с помощью длинной воронки помещают в шарик трубки Пенфильда длиной $16-20$ см, вводят $0,3-1,0$ г Fe -порошка, тщательно перемешивают и медленно нагревают, поднимая т-ру до размягчения шарика. По окончании обжарки шарик трубки продолжают нагревать в течение $5-7$ мин., после чего его отплавляют и отбрасывают. В трубку со сконденсированной металл. Hg на стенках наливают $6-8$ мл конц. HNO_3 , выдерживают ее на нагретой до кипения водяной бане в течение 10 мин., переносят в колбу Эрленмейера емк. 150 мл, прибавляют 2% -ный р-р $KMnO_4$ до появления устойчивой розовой окраски (для окисления NO_2^-), выдерживают 10 мин., прибавляют для устранения окраски MnO_4^- несколько капель 4% -ного р-ра $FeSO_4$, 6% -ный H_2SO_4 , $1,5$ мл насыщ. р-ра $Fe(NO_3)_3$, содержащего $8-10$ мл HNO_3 ($1:1$) в 100 мл, и титруют $0,0025-0,003$ н. р-ром $KSCN$ при $< 20^\circ$ до появления бледно-розовой окраски. Одновременно проводят контрольный опыт. Описанным методом за 1 рабочий день можно проанализировать 40 проб.

А. Петренко

Микроопределение ртути в рассоле и продуктах электролиза поваренной соли. Судзуки, Хирано (Suzuki Masami, Hirano Shizo), Kōrei kagaku dzasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 7, 869—872 (японск.)

Для определения Hg в рассоле и продуктах электролиза $NaCl$ применен фотометрич. метод с использованием комплекса $[NH_4(SCN)_4Cr(NH_3)_2]$. Сначала Hg осаждают с Se с помощью р-ра $SnCl_2$. Осадок растворяют и полученный р-р обрабатывают указанным комплексом в присутствии $NaCl$ и поливинилового спирта. Образующуюся суспензию фотометрируют при 372 мμ. Присутствие других ионов мало влияет на результаты определения Hg . Ошибка определения Hg $5-50$ γ. По этому методу авторы нашли в рассоле $NaCl$ $0,3-16$ мг/л Hg , в едком натре $8-9$ мг/л Hg и в соляной к-те $20-30$ мг/л.

Ким Су Ен

Титриметрическое определение алюминия в присутствии железа, титана, кальция, кремния и других примесей. Уотс (Volumetric determination of aluminum in presence of iron, titanium, calcium, silicon, and other impurities. Watts H. L.), Analyst. Chem., 1958, 30, № 5, 967—970 (англ.)

Разработан метод, основанный на переведении всего Al в растворимый щел. алюминат ($ЩА$) и последующей обработке $ЩА$ избытком KF , который взаимодействует с $ЩА$ с выделением 4 экв щелочи, титруемой $к-той$. Fe и Ti выделяются в форме гидроокисей и титрованию не мешают. 1 г анализируемого материала

разлагают смесью $к-т$ или сплавлением, отфильтровывают SiO_2 , осадок прокалывают, разлагают при помощи HF , нагревают (до полного удаления HF), остаток растворяют и р-ра присоединяют к основному фильтрату. К аликвотной порции полученного р-ра, содержащего $0,004-0,11$ г Al_2O_3 , прибавляют $10-15$ мл 10% -ного р-ра $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (для устранения мешающего влияния Ca), разбавляют водой до $200-250$ мл, устанавливают pH на уровне $10,0$, прибавляют 40 мл 30% -ного р-ра KF и титруют $0,2$ н. р-ром HCl до pH $10,0$ (применяют pH -метр). Описанный метод применен для определения Al в бокситах, гранитах, диабазе, полевых шпатах, глинах и глинистых известняках. Точность этого метода сравнима, а в ряде случаев превышает точность аммиачного метода. По надежности и простоте метод лучше других.

А. Н.

77233. Определение алюминия в присутствии титана методом Чиркова. Кочарян А., Усаногакан гитакан ашхатутюннери жогавацу. Еревани петакан амалсаран. Сб. студ. научн. тр. Ереванск. ун-т, 1958, № 8, 197—203 (арм.; рез. русск.)

Присутствие Ti мешает электрометрич. определению Al методом Чиркова (Чирков С. К., Заводск. лаборатория, 1948, № 7) вследствие образования фторидного комплекса TiF_6^{2-} . Помехи от Th^{4+} не устраняются повышением pH анализируемого р-ра, так как ввиду чрезвычайной стабильности указанного комплекса имеет место р-ция $Ti(OH)_4 + 6F^- = [TiF_6]^{2-} + 4OH^-$. В отличие от Ti^{4+} в уксуснокислой среде Ti^{3+} с F^- не реагирует. На этой основе разработан электрометрич. метод определения Al с помощью F^- в уксуснокислой среде после предварительного восстановления Ti^{4+} Zn -амальгамой.

А. Зозуля

77234. К вопросу о выборе реактивов для колориметрического определения индия и галлия. Ямпольский М. З., Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1958, 8(11), 141—151

Фотометрически установлен состав комплексов Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} с реактивом стилбазо (I) и 1,2-диоксиазобензопарасульфокислотой (II). При pH $6,0$ и конц-ии Al^{3+} $5 \cdot 10^{-5}$ M и Ga^{3+} $1 \cdot 10^{-4}$ M I образует с Al^{3+} и Ga^{3+} комплексы состава $M:I = 1:2$; при понижении pH до $5,0$ обнаружены комплексы состава $1:1$. В случае In^{3+} (конц-ия эквимол. р-ров равна $5 \cdot 10^{-4}$ M) максимум светопоглощения на графике состав — светопоглощение при pH $6,0$ наблюдается при соотношении объемов $1:1$; понижение pH до $5,0$ вызывает появление размытой кривой без ясно выраженного максимума. Для комплексов Ga^{3+} и In^{3+} с II установлен состав, аналогичный составу комплексов этих металлов с I. Определены мол. коэф. экстинкции ϵ и ориентировочные значения констант нестойкости K (Бабко А. К., Заводск. лаборатория, 1947, 13, 9) комплексов: 3,4-диоксibenзола с Al^{3+} ($\epsilon = 14\ 300$, $K = 2,00 \cdot 10^{-3}$), Ga^{3+} ($\epsilon = 15\ 400$, $K = 2,16 \cdot 10^{-4}$) и In^{3+} ($\epsilon = 13\ 100$, $K = 2,75 \cdot 10^{-4}$); 3,4-диокси-4-нитроазобензола с Al^{3+} ($\epsilon = 20\ 000$, $K = 2,45 \cdot 10^{-4}$), Ga^{3+} ($\epsilon = 18\ 000$, $K = 2,35 \cdot 10^{-4}$) и In^{3+} ($\epsilon = 16\ 000$, $K = 2,1 \cdot 10^{-4}$); 3,4-диоксинитробензола с Al^{3+} ($\epsilon = 20\ 600$, $K = 2,50 \cdot 10^{-4}$), Ga^{3+} ($\epsilon = 20\ 600$, $K = 2,64 \cdot 10^{-4}$) и In^{3+} ($\epsilon = 22\ 700$, $K = 3,5 \cdot 10^{-4}$); 3,4-диоксиазобензол-4-сульфокислоты с Al^{3+} ($\epsilon = 21\ 700$, $K = 2,5 \cdot 10^{-4}$), Ga^{3+} ($\epsilon = 23\ 400$, $K = 2,75 \cdot 10^{-4}$) и In^{3+} ($\epsilon = 17\ 700$, $K = 2,67 \cdot 10^{-4}$); стилбазо с Al^{3+} ($\epsilon = 48\ 000$, $K = 2,3 \cdot 10^{-4}$), Ga^{3+} ($\epsilon = 48\ 600$, $K = 2,7 \cdot 10^{-4}$) и In^{3+} ($\epsilon = 41\ 000$, $K = 2,9 \cdot 10^{-4}$); 3,4-диоксиазобензол-4-мышьяковой к-ты с Al^{3+} ($\epsilon = 12\ 200$, $K = 1,7 \cdot 10^{-4}$), Ga^{3+} ($\epsilon = 11\ 400$, $K = 2,0 \cdot 10^{-4}$) и In^{3+} ($\epsilon = 8600$, $K = 3,1 \cdot 10^{-4}$). На основе полученных результатов сделан вывод о возможности использования стилбазо как аналитич. реактива для In^{3+} и Ga^{3+} .

А. Зозуля

77235. Объемное ванадатометрическое определение галлия. Винковецкая С. Я., Назаренко В. А., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 268—270

Описаны 2 способа отделения Ga от мешающих элементов (Fe, Cu, Zn, Sn) перед определением его описанным ранее (РЖХим, 1957, 23338) дибромоксисхинолиновым ванадатометрич. методом: осаждение Ga в форме $Ga(OH)_3$ на коллекторе $Al(OH)_3$ и экстрагирование $GaCl_3$ эфиром. При отделении Ga 1-м способом анализируемый р-р дважды выпаривают досуха с конц. HBr , содержащей Br_2 , сухой остаток смачивают соляной к-той, растворяют в 150 мл воды, нейтрализуют аммиаком до появления исчезающей муты (которую устраняют добавлением 1 капли HCl) и прибавляют 3 мл HCl (1:1) 5 г твердого $NH_4OH \cdot HCl$, 3 г твердого NH_4Cl и при нагревании 25 мл 20%-ного р-ра пиридина. Р-р с образующимся осадком нагревают на водяной бане в течение 30 мин. и фильтруют в горячем состоянии. В отсутствие Al к анализируемому р-ру перед осаждением добавляют ~50 мг Al в виде $AlCl_3$, $Al(NO_3)_3$ или $Al_2(SO_4)_3$. Осадок промывают 3%-ным р-ром NH_4NO_3 , содержащим 1% $NH_4OH \cdot HCl$ и 3 капли пиридина, растворяют на фильтре в 4 мл горячей HCl (1:1), фильтрат разбавляют горячей водой до 100 мл, добавляют 0,5 мл 30%-ной H_2O_2 , 20 мл ацетона и осаждают Ga дибромоксисхинолином (I). При отделении Ga 2-м методом к 3 н. по HCl анализируемому р-ру прибавляют стружку металла. Cd и перемешивают до полного восстановления Fe^{3+} и тяжелых металлов. Р-р фильтруют через ватный фильтр в делительную воронку, промывают 6 мл 3 н. HCl , прибавляют 0,2 мл 20%-ного р-ра $TiCl_3$ в HCl (1:1), добавляют HCl до конц-ии 6 н. и экстрагируют 3 раза порциями по 15 мл эфира. Объединенные эфирные экстракты промывают дважды 6 н. р-ром HCl (3 мл) и затем реэкстрагируют Ga тремя порциями воды по 15 мл. Объединенный водн. р-р промывают эфиром, нагревают для удаления следов эфира, разбавляют водой до 100 мл, добавляют 20 мл ацетона 4 мл HCl (1:1) и осаждают Ga с помощью I. При применении ванадатометрич. метода с I для определения Ga в анодных сплавах получены удовлетворительные результаты. Р. Моторкина

77236. Спектрофотометрическое определение галлия в горных породах и минералах. Калкин, Райли (The spectrophotometric determination of gallium in rocks and minerals. Culkin F., Riley J. P.), Analyst, 1958, 83, № 985, 208—212 (англ.)

Метод фотометрич. определения Ga по окраске бензольного р-ра хлорогаллата роданина В (РЖХим, 1956, 16371) усовершенствован путем замены бензола для экстрагирования окрашенного комплекса смесью хлорбензола и CCl_4 (25%). Чувствительность метода при этом увеличена в ~3 раза. Оптимальная конц-ия 6,5 н., роданина В 0,5—0,7 мл 0,5%-ного р-ра в 5,7 мл водн. фазы. Добавление 0,001% $TiCl_3$ уменьшает оптич. плотность р-ра контрольного опыта в ~10 раз. Усовершенствованная методика применена для определения Ga в силикатных, сульфидных, окисных и карбонатных минералах. Анализируемую пробу (0,1—3,0 г) разлагают к-тами, Ga предварительно дважды экстрагируют равным объемом диизопропилового эфира из 6,5 н. HCl в присутствии $TiCl_3$, эфирный экстракт выпаривают досуха и в остатке после выпаривания определяют Ga роданиновым методом. Описанной методикой можно определить 1—10 μ Ga. Из других изученных элементов (As, Au, Fe, Ge, In, Mo, Tl, Sb и Sn) лишь As, Sb и Tl+ дают аналогичную р-цию с роданином В в присутствии $TiCl_3$; однако по 10 мг этих элементов, проведенные через эфирную экстракцию с последующим выпариванием остатка

(после удаления эфира) с HBr , не дают заметной окраски. Н. Подушко

77237. Ускоренный метод полярографического определения индия. Бухман С. П., Носек М. В., Козловский М. Т., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 4, 392—395

Для очистки р-ров In от примесей, мешающих его полярографич. определению (As^{3+} , Sb, Cu, Tl, Fe^{2+} , Se, Cd), анализируемые р-ры обрабатывают Zn-амальгамой (для восстановления указанных примесей до элементарного состояния) в присутствии H_2SO_4 (>10%), необходимой для предотвращения цементации In. $As(5+)$ при обработке Zn-амальгамой не восстанавливается; в присутствии Cu наблюдается восстановление $As(5+)$, протекающее не полностью. Для устранения влияния $As(5+)$ анализируемые р-ры предварительно обрабатывают железом, полученным восстановлением водородом. In полярографируют на фоне р-ра, содержащего 50 г/л H_2SO_4 и 100—200 г/л NaCl при потенциале от -0,45 до -0,8 в (относительно насыщ. к.э.). В этих условиях при наличии ≥ 2 -кратного кол-ва Sn определение In затрудняется вследствие близости $E_{1/2} In(-0,65$ в) и $Sn^{2+}(-0,51$ в).

В этих случаях Sn предварительно отделяют осаждением в форме метаоловянной к-ты. Для получения точных результатов стандартные р-ры (для построения калибровочного графика) рекомендуется проводить через те же операции, что и анализируемые р-ры, предварительно добавив к ним р-р $CuSO_4$. Результаты определения In в пылях и производственных р-рах свинцового завода предложенным методом удовлетворительно согласуются с данными, полученными по методике Гинцветмета (РЖХим, 1955, 23939). Продолжительность определения 40—50 мин. А. Немодрун

77238. Определение индия в сфалеритовых концентратах амперометрическим титрованием комплексом. Цывина Б. С., Владимирова В. М., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 278—280

Описан метод, основанный на амперометрич. титровании In комплексом III (I) после отделения In от мешающих элементов (Pb, Cu, Ni, Zn, Cd, Bi и др.) экстрагированием из 5 н. HBr бутилацетатом. 2 г анализируемого образца растворяют в 15—20 мл HBr (уд. в. 1,4), упаривают до 2—3 мл, добавляют 1 мл HNO_3 , выпаривают досуха, повторяют выпаривание с 5 мл HBr и 1 мл HNO_3 , остаток растворяют в 10—15 мл 5 н. HBr и прибавляют 0,1 г твердого KJ и избыток сухого $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Р-р фильтруют, осадок на фильтре промывают 2—3 раза порциями по 2—3 мл 5 н. HBr , фильтрат и промывные воды собирают в делительную воронку емк. 50—60 мл, добавляют равный объем бутилацетата, встряхивают и сливают водн. слой. Органич. слой дважды промывают 3 мл 5 н. HBr в присутствии $Na_2S_2O_3$, отбрасывают водн. слой и реэкстрагируют In из бутилацетатного слоя встряхиванием с 20 мл воды (или HCl 1:1, если кол-во присутствующего Ga $\leq 0,05\%$). Объединенный водн. (или солянокислый) р-р упаривают на водяной бане до 5 мл, добавляют 1 мл 4%-ного р-ра аскорбиновой к-ты (для восстановления следов Fe^{3+}) и 0,1—0,2 мл 5%-ного р-ра тиомочевины (для связывания следов Cu^{2+}), нейтрализуют разб. р-ром NH_4OH по тропеолину 00, добавляют 15 мл буферного р-ра (50 мл 0,2 М KCl и 97 мл 0,2 н. HCl разбавляют водой до 200 мл) и титруют амперометрически при -0,7 в 0,005 М р-ром I, прибавляя р-р I порциями по 0,2 мл из микробюретки, емк. 1 мл. В качестве индикаторного электрода применяют капельный Hg-электрод, а в качестве электрода сравнения — насыщ. к.э. 1 мл 0,005 М р-ра I соответствует 0,547 мг In. При применении описанного метода к анализу сфалеритовых кон-

индаторов получены удовлетворительные результаты.
Р. Моторкина

77239. Новый колориметрический метод определения малых количеств таллия. Щемелева Г. Г., Тр. Комис. по аналитич. химии. АН СССР, 1958, 8(11), 135—140

Описан метод, основанный на экстрагировании толуолом продукта твердофазной р-ции иона $[TiCl_4]$ с метиловым фиолетовым (I) и последующем колориметрировании или фотометрировании полученного экстракта (максимум светопоглощения окрашенного р-ра находится при 574 мμ; мол. коэф. экстинкции 30 000, окраска р-ра устойчива в течение 16—20 час.). При визуальном определении Ti^{3+} к 1—3 мл анализируемого р-ра прибавляют 0,7 мл 1 н. HCl, 1 мл 0,02%-ного р-ра I, разбавляют водой до 5 мл, экстрагируют толуолом (5 мл) и окраску органич. слоя сравнивают с окраской стандартных р-ров, содержащих 1,0; 1,5; 2,2; 3,3; 5,0; 7,5; 11; 16,5 и 24,0 γ Ti. Колориметрирование следует проводить на белом фоне, держа пробирку в слегка наклонном положении. При фотометрич. окончании анализа оптимальные условия соответствуют содержанию в 10 мл конечного р-ра 1 мл 1 н. HCl и 2,8 мл 0,01%-ного р-ра I. Закон Бера соблюдается в интервале конц-ий 0,1—2,5 γ Ti в 1 мл фотометрируемого р-ра (р-р сравнения — толуол). Сали Sb удаляют перед определением Ti (Bi и Sn удаляются совместно с Sb). Методы проверены при анализе р-ров чистых солей, искусств. смесей и производственных образцов металлич. Cd и Pb. Максимум относительная ошибка определения ≤ 3%. А. Зозуля

77240. Количественное определение таллия методом внутреннего электролиза осаждением на аноде в виде окиси трехвалентного таллия. Линчинский (Количественно определяне на таллий по метода на втрязна электролиза чрез анодно отлагане на талиев (III) окис. Линчински Ал.), Годишник Хим.-технол. ин-т, 1956(1957), № 1, 67—76 (болг.; рез. русск., нем.)
См. РЖХим, 1957, 77345.

77241. Колориметрическое определение таллия с бриллиантовым зеленым в породах и рудах. Воскресенская Н. Т., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 4, 395—398

Разработан метод определения Ti с бриллиантовым зеленым (I), основанный на цветной твердофазной р-ции между анионом TiB_4 и катионом I. При определении Ti в породах анализируемые пробы разлагают с помощью HF. Для отделения от мешающих элементов Ti экстрагируют эфиром в форме бромидного комплекса (этим путем Ti отделяется от всех элементов, за исключением Au). После испарения эфира к остатку прибавляют 1—2 мл конц. HCl, 2 мл бромной воды и упаривают досуха. Эту обработку повторяют 3 раза. Сухой остаток растворяют в 3 мл 1 н. HCl, прибавляют 2 мл бромной воды, нагревают до удаления B_2 , охлаждают, прибавляют 15—20 капель 0,01%-ного р-ра I, разбавляют водой до 25 мл, добавляют 3—10 мл ацетата, энергично встряхивают и после отстаивания (20—30 мин.) измеряют интенсивность окраски органич. слоя фотометрически или визуально. Закон Бера соблюдается в пределах конц-ий 0,1—5,0 γ/мл Ti. При фотометрич. определении 1,0—5,0 γ/мл Ti ошибка составляет 10—2%, при визуальном 20—7%; для 0,1—1,0 γ/мл Ti ошибка соответственно составляет 29—3 и 33—5%.

А. Немодрук

77242. Анализ смесей редкоземельных элементов при помощи регистрирующего спектрофотометра. Стюарт, Като (Analysis of rare earth mixtures by a recording spectrophotometer. Stewart D. C.,

Kato Dorothy), *Analyt. Chem.*, 1958, 30, № 2, 164—172 (англ.)

Изучена возможность определения редкоземельных элементов (РЗЭ), кроме La, Pm и Lu, из р-ров их смесей по спектрам поглощения хлоридов, снятым в области 210—1400 мμ при помощи регистрирующего спектрофотометра Бекмана ДК. Рассчитаны мол. коэф. экстинкции для каждого РЗЭ при длине волны с максимумом светопоглощения, соответствующего РЗЭ. Приведены кривые светопоглощения. Yb и окислы тяжелых РЗЭ, полученные ионообменным способом, растворяли в разб. HClO₄, и для анализа отбирали 5 аликвотных порций полученного р-ра. 1-ю порцию р-ра сразу разбавляли водой до определенного объема (р-р содержал 80 г смеси окислов в 1 л), 2 другие порции р-ра разбавляли до такого же объема после добавления известного кол-ва основного р-ра Cd, а в двух оставшихся аликвотных порциях р-ра осаждали гидроксиды РЗЭ, осадки промывали водой, растворяли в разб. HCl и полученные р-ры разбавляли до такого же объема, как предыдущие р-ры. В двух меньших аликвотных порциях хлорнокислого р-ра определяли Tb по поглощению при 219 мμ: один из р-ров разбавляли до метки сразу (общее содержание окислов 3 г/л), а второй — после добавления известного кол-ва основного р-ра Tb; после этого все р-ры спектрофотометрировали. Приведены также результаты прямого спектрофотометрич. анализа различных смесей РЗЭ по значениям оптич. плотностей каждого РЗЭ при максимуме светопоглощения, соответствующего РЗЭ, после определения в аликвотной порции р-ра смеси РЗЭ общего содержания окислов РЗЭ прокаливанием. Результаты определений более точны для РЗЭ, присутствующих в больших конц-ях.

Р. Моторкина

77243. Спектрофотометрическое определение церия в препаратах лантана, неодима и празеодима. Добкина Б. М., Малиютина Т. М., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 4, 390—392

Установлено, что при фотометрич. определении малых кол-в Ce в препаратах La, Nd и Pr пероксидным методом с измерением оптич. плотности в видимой части спектра получают завышенные (на ~50%) результаты. При фотометрировании пероксидного комплекса в УФ-области спектра (304 мμ) в карбонатной среде с pH 10,5 (РЖХим, 1954, 16795) мешающее влияние La, Nd и Pr полностью устраняется. Одновременно чувствительность фотометрич. определения Ce в УФ-области возрастает в 4 раза. Найдено, что в карбонатной среде при pH ~ 10,5 удерживается в р-ре ~ 50 мг окисей La, Nb и Pr даже в отсутствие маскирующих комплексобразующих реактивов (винная или лимонная к-ты). Зависимость оптич. плотности р-ра от конц-ии Ce в пределах 0,4—30 γ/мл выражается прямой линией. При определении 0,01—4,0% Ce в препаратах La, Nd и Pr из навески 6—100 мг средняя ошибка составляет 2—5%.

А. Немодрук

77244. Об открытии олова в рудах методом растирания. Ожигов Е. П., Сообщ. Дальневост. фид. АН СССР, 1958, вып. 9, 129—130

Р-ция открытия Sn с помощью диметилглиоксима методом растирания (РЖХим, 1955, 55417) переработана для определения Sn в полиметаллич. и флюоритовых рудах. К 1 мг тщательно растертой руды прибавляют несколько крупинок Zn-пыли, обрабатывают 1 каплей разб. HCl (1:4), упаривают для удаления избытка HCl, охлаждают, добавляют 4—5 кристаллов диметилглиоксима и снова растирают. В присутствии Sn появляется красно-розовая окраска. Чувствительность открытия: для полиметаллич. руд ~ 0,5 γ, для флюоритовых ~ 0,1 γ. Установлено, что образующийся диметилглиоксимат Sn при нагревании способен легко

возгоняться. Это свойство диметилглиоксимата Sn использовано для открытия Sn в рудах с большим числом различных элементов.

77245. Новый метод дробного открытия ионов свинца. Липчинский (Нов метод за дробно откриване на свинци йони. Липчински Ал.), Годишник Хим.-технол. ин-т, 1956 (1957), № 1, 271—278 (болг.; рез. русск., франц.)

Обсуждены недостатки, сульфатной р-ции, применяемой для открытия Pb^{2+} . Описан новый метод дробного открытия Pb^{2+} , основанный на малой растворимости $PbCrO_4$ в разб. HNO_3 . К 2 мл анализируемого р-ра прибавляют HNO_3 до pH 4,6 (в присутствии большого кол-ва HNO_3 к анализируемому р-ру прибавляют разб. р-р Na_2CO_3 до необходимого pH) и ~0,3 г гранулированного Sn, кипятят при встряхивании в течение 5 мин., фильтруют и к фильтрату при встряхивании прибавляют по каплям 10%-ный р-р K_2CrO_4 . В присутствии Pb^{2+} образуется желтый осадок $PbCrO_4$. При $> 0,3 \cdot 10^{-2}$ г/мл Ba^{2+} жидкость декантируют, к осадку прибавляют ~1 мл 10%-ного р-ра NaOH, кипятят, охлаждают и фильтруют. В присутствии Pb^{2+} при подкислении фильтрата конц. уксусной к-той образуется осадок $PbCrO_4$. Открываемый минимум $1,4 \cdot 10^{-6}$ г/мл Pb^{2+} . Присутствие Ag, Al^{3+} , As(3+), As(5+), Ba^{2+} , Be^{2+} , Bi^{3+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cs^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , K, Li, Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na, NH_4^+ , Ni^{2+} , Rb, Sb(3+), Sb(5+), Sn(2+), Sn(4+), Sr^{2+} , Ti^{3+} , $Ti(4+)$, Zn^{2+} , NO_3^- и Cl- не мешает. Продолжительность анализа < 10 мин. Т. Леви

77246. Определение свинца при помощи дитизона в однофазной водноацетоновой системе. Дайнер, Куксис (Determination of lead by dithizone in a single phase water-acetone system. Diaper D. G. M., Kuksis A.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 11, 1278—1284 (англ.)

Предлагаемая модификация фотометрич. дитизонного метода определения Pb с применением однофазной водно-ацетоновой (30:70) системы для непосредственного растворения дитизоната Pb обладает рядом преимуществ по сравнению с другими вариантами этого метода. Она позволяет устранить операцию экстрагирования и ввести в систему цианид в качестве маскирующего реактива для Cu, Ag, Bi, Hg, Sn(2+) и $Ti(1+)$ и $NH_4OH \cdot HCl$ с барбитуратом Na (буфер) в качестве стабилизаторов окрашенного комплекса. Оптимальный pH конечного р-ра, равный 5,5, устанавливают после введения в р-р реактивов с помощью pH-метра со стеклянным электродом. Измерения оптич. плотности р-ра производят при 500 мк на кварцевом спектрофотометре Бекмана DU в 1-см кварцевой кювете, используя в качестве р-ра сравнения р-р, содержащий все реактивы, кроме Pb. Кол-во Pb находят по калибровочному графику, построенному с использованием стандартных р-ров с конц-ей 0—10 γ Pb в 25 мл. Воспроизводимость результатов определения ~ 2%; чувствительность 0,1 мг/л Pb. Для создания однофазной системы, кроме ацетона, пригодны также CH_3OH и C_2H_5OH .

77247. Дитизоновый метод определения свинца в монацитах. Пауэлл, Кинсер (Dithizone method for determination of lead in monazite. Powell R. A., Kinser C. A.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 6, 1139—1141 (англ.)

Установлено, что при определении Pb дитизоновым методом наиболее эффективно разложение пробы монацита (навеска ~ 50 мг, содержащая ~ 150 γ Pb) нагреванием с конц. H_2SO_4 с последующим прибавлением разб. HNO_3 . После прекращения выделения окислов азота остаток разбавляют водой до 100 мл. Если остается нерастворимый остаток, то его отфильтровывают и после прокалывания обрабатывают смесью HF

и HNO_3 . Для удаления HF несколько раз повторяют прибавление HNO_3 и последующее упаривание р-ра, последний раз р-р выпаривают досуха, остаток растворяют в разб. HNO_3 и присоединяют к основному р-ру. Из аликвотной порции полученного р-ра Pb при pH ~ 9,2 дважды экстрагируют хлороформным р-ром дитизона в присутствии KCN (вводимого для подавления извлечения мешающих элементов) и реэкстрагируют разб. р-ром HNO_3 (1:99). К реэкстракту прибавляют NH_4OH и KCN, устанавливают pH на уровне ~ 9,2 и снова экстрагируют Pb точным объемом (15,0 мл) стандартного хлороформного р-ра дитизона. Полученный экстракт фотометрируют в 10-мм кювете при 520 мк, используя в качестве р-ра сравнения воду. Из полученного значения оптич. плотности вычитают величину, найденную в контрольном опыте, и по калибровочному графику определяют содержание Pb. Высокая точность метода подтверждается сравнением полученных результатов с данными масс-спектрографич. метода.

77248. Определение свинца в свинцовых стеклах по отражению β-излучения. Гайдадымов В. Б., Ильина Л. И., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 4, 431—434

Описан метод определения Pb в стеклах, основанный на измерении интенсивности отраженного β-излучения. Для регистрации отраженного излучения применяют ионизационную камеру, работающую на интегральном режиме (Г.—М. счетчик дает худшие результаты из-за ограниченной разрешающей способности). В качестве источника излучения используют радиоактивный изотоп Ti^{204} (30 мюри), обладающий большим периодом полураспада, высокой максим. энергией и чистой излучения. Анализируемое стекло измельчают в Fe-ступке, просеивают через сито (100 меш), спрессовывают при давл. 500 кг/см² и измеряют интенсивность отраженного β-излучения. Установлено, что изменение давления прессования в пределах 500—1000 кг/см² вызывает ошибку определения < 2%; величина ошибки для узкого диапазона давлений не превышает аппаратной ошибки. При содержании Pb ~ 30 абс. % ошибка определения ≤ 0,2%. Описанный метод по точности значительно превосходит спектральный и не уступает химическому. Продолжительность определения составляет несколько минут.

77249. Объемно-весовое определение титана в стали. Евдокимов В. В., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 9, 204—206

Описана методика определения Ti в стали титрованием в $TiCl_3$ ~ 0,01 M р-ром метиленового голубого (Порфирьев Н. А., и др., Ж. аналит. хим., 1949, 4, 2). Около 1,1—1,382 г анализируемой пробы растворяют при нагревании в 2 н. H_2SO_4 , пропускают H_2S (для осаждения Cu и Mo), фильтруют и фильтрат после прибавления 2—5 капель пергидроля или кристаллич. $(NH_4)_2S_2O_8$ вливают в 50 мл нагретого до 70—80° р-ра KOH. Образующийся осадок гидроксидов Ti и Fe отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют в 10—15 мл конц. HCl. Полученный р-р разбавляют водой до 50 мл, отбирают 5—10 мл и титруют (после восстановления цинком в атмосфере CO_2) 0,01 M р-ром метиленового синего. Продолжительность анализа 50—70 мин. В этаноле для спектрального анализа, содержащем 0,30% Ti, описанным методом найдено 0,288—0,297% Ti.

77250. Определение циркония в титановых сплавах с применением п-бром- или п-хлормандельной кислоты. Папуччи, Клигенберг (Determination of zirconium in titanium alloys using p-bromo- or p-chloromandelic acid. Papucci Roland A.,

Klingenberg Joseph J.), *Analyt. Chem.*, 1958, 30, № 6, 1062—1064 (англ.)

При определении Zr в Ti-сплавах, содержащих 0,1—10,0% Zr, 0,25—2,0 г сплава растворяют при нагревании в 20—150 мл HCl (1:4). Если остается нерастворимый остаток (обусловленный присутствием W в сплаве), то его отфильтровывают, фильтр с осадком озоляют и сплавляют с KHSO₄. Плав растворяют в HCl (1:4) и присоединяют к фильтрату, к которому сначала добавляют HCl (1:4) до ~200 мл, а затем при перемешивании *n*-бром- (I) или *n*-хлорминдальную *n*-кту (II) с избытком в ~12% против теоретически рассчитанного кол-ва. Смесь нагревают до 80—85°, при этой *n*-ре перемешивают в течение ~20 мин., охлаждают и образующийся осадок отфильтровывают. Если содержание Zr в Ti > 2%, то для устранения соосажденного Ti фильтр с осадком обрабатывают 5%-ным р-ром KOH (15 мл), прибавляют 25 мл теплой воды и фильтруют. Гидроокиси Zr и Ti растворяют промыванием фильтра разб. р-ром HCl (1:4). К фильтрату прибавляют HCl (1:4) до ~200 мл и повторяют осаждение с помощью I или II. Осадок отфильтровывают, промывают 10—12 раз водой, прокаливают и взвешивают в форме ZrO₂. При определении 0,5—10% Zr ошибка составляет < 2,5%, при определении 0,1% Zr она повышается до 7%. Содержащиеся в Ti-сплавах другие элементы (Fe, Cr, Al, Mn) определению не мешают.

А. Немодрук

77251. Технический анализ. Стивен (Analysis for industry. Stephen William I.), *Industr. Chemist*, 1958, 34, № 399, 254—256; № 401, 393—395 (англ.)

Обзор методов отделения и определения Th с использованием органич. к-т. Библ. 55 назв.

Ф. Судаков

77252. Гравиметрическое определение тория и его отделение от урана, редкоземельных элементов цериевой группы и солей церия. Саксена, Сешадри (Gravimetric determination of thorium and its separation from uranium, cerite earths and ceric salts. Saxena G. M., Seshadri T. R.), *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1958, A47, № 4, 238—243 (англ.)

Описан метод, основанный на осаждении Th 1-оксизетоксиксантоном (I). Аликвотную порцию анализируемого р-ра, содержащую 10—100 мг Th, разбавляют водой до ~100 мл, устанавливают pH в пределах 2,6—3,2, прибавляют 30 мл C₂H₅OH, нагревают почти до кипения, прибавляют 40—50 мл 2%-ного спирта. р-ра I, упаривают на водяной бане для удаления C₂H₅OH, охлаждают, добавляют 100 мл воды, выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой, прокаливают и взвешивают в форме ThO₂. Ошибка определения < 1%. Определению не мешают 10-кратное кол-во редкоземельных элементов Се-группы, 5-кратное кол-во Се-солей и 6-кратное кол-во U. При определении Th в присутствии больших кол-в U (до 15-кратного) для получения точных результатов необходимо повторное осаждение Th. Сульфаты мешают, поэтому Th рекомендуется осаждать из р-ров хлоридов или нитратов. Методом изомольных серий фотометрированием собственной окраски комплексного соединения Th с I в спирт. р-рах установлено, что в состав образующегося комплекса Th и I входят в соотношении 1:4. Осадок не имеет постоянного состава и содержит I в свободном виде в кол-вах, зависящих от избытка I.

А. Немодрук

77253. Фотометрическое определение ванадия с помощью оксихинолина. Мотодзима (Motojima Kenji), Нихон какаку дзасси, *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, 1957, 78, № 5, 533—536 (японск.)

35 мл сернокислого анализируемого р-ра, содержащего 200 γ V, помещают в стакан емк. 100 мл, нагревают на водяной бане при 50°, прибавляют 3 мл оксихинолина и 2 н. CH₃COONH₄ до pH 3,5—4,5, р-р пере-

носят в делительную воронку, разбавляют водой до 50 мл, охлаждают до комнатной *n*-ры и экстрагируют хлороформом (10 мл). Хлороформный экстракт обезвоживают добавлением 1 г твердого Na₂SO₄ и фотометрируют при 550 мμ, используя в качестве р-ра сравнения CHCl₃.

Ким Су Ен

77254. Спектральное определение ванадия в стали. Белглавек (Provozni spektrální stanovení vanadu v oceli. Bělohávek Otakar), *Hutnické listy*, 1958, 13, № 4, 337—338 (чешск.)

Исследована однородность стали путем обыскривания образца в 10 различных местах и сравнения величин ΔS аналитич. линий. Изучено влияние третьих элементов. Полученные результаты сопоставлены с данными хим., фотометрич. и потенциометрич. методов. Съемку каждого эталона производят один раз, а съемку пробы 2 раза. Содержание V определяют по линиям V 3100,7—Fe 3083,7 Å. Спектры фотографируют на спектрографе Q-24 при возбуждении искровым генератором FF-20 при ширине щели 0,025 мм и расстоянии между электродами 2 мм. В качестве контрэлектрода применяют угольный электрод diam. 2 мм; площадку для обыскривания образца (2 × 2 см) тонко отшлифовывают. Предварительное обыскривание 1 мин., экспозиция 1,5 мин. Для экономии времени на пластинку фотографируют большое число спектров. Для этого в кассете экранируют 1/3 часть пластинки, а затем при повороте пластинки на 180° еще снимают дополнительное число спектров. Определяемая конц-ия V 0,05—0,6%; ошибка анализа 5%. Градуировочный график при конц-ии V 0,14% проходит через точку ΔS = 0. Эта точка используется для контроля графика, прямолинейная часть которого кончается при 0,08% V. Для более низких конц-ий V разработан метод полуколич. определения (на спектропроекторе сравнивают почернение линий V с линией Fe 3106,56 Å). Описанный метод по скорости, точности и удобству превосходит хим. и фотометрич. методы.

Е. Шпитальная

77255. Полуколичественное определение ванадия в почвах методом хроматографии на бумаге в восходящем потоке. Агринье (Détermination semi-quantitative du vanadium dans les sols par chromatographie ascendante sur papier. Agrinier Henri), *C. r. Acad. sci.*, 1958, 246, № 19, 2761—2763 (франц.)

Для хроматографич. выделения V использована его способность растворяться в щелочах с образованием V₄O₉²⁻. В качестве р-рителя применен NH₄OH, содержащий 10% H₂O₂ (1:1); в этом р-рителе V(4+) окисляется до V(5+), что ведет к повышению чувствительности р-ции открытия V с 8-оксихинолином (2%-ный спирт. р-р) до 0,01 γ V. Пятно V имеет коричнево-фиолетовую окраску; R_f = 0,80. В указанных условиях R_f для Fe, Pb, Cu, Co и Mn равны 0; 0; 1; 1 и 1 (R_f = 0,70; светло-оранжевое пятно при ~1%-ном содержании) и в нерастворимый уранат аммония. Описанным методом 1 ч. V открывают в присутствии 1000 ч. Cu. Расхождение результатов полуколич. определения V в почвах с данными фотометрич. метода невелико. При использовании для анализа азотнокислых р-ров V(5+) чувствительность р-ции составляет 0,005 γ V; этот метод применим для определения V в первичных и вторичных урановых минералах (рекомендуется предварительное выделение U при помощи гексона).

Т. Леви

77256. Применение комплексов в химическом анализе. LIII. Фотометрическое определение ниобия и тантала с применением пирокатехина и этилендиаминтетрауксусной кислоты. Патровский (Použití komplexů v chemické analýze. LIII. Fotometrické stanovení niobu a tantalu pyrokatechinem a

kyselinou ethylendiamintetraoctovou. Patrovský Věnceslav), Chem. listy, 1958, 52, № 2, 255—261 (чешск.)

Модифицирован ранее описанный фотометрич. метод (Tomíček O., Jerman L., Chem. listy, 1952, 46, 144) для определения Ta и разработан аналогичный метод для определения Nb. В основу этих методов положено образование окрашенных комплексов Ta и Nb с пирокатехином (I) и этилендиаминтетрауксусной к-той (II) при pH 2,5. Измерение светопоглощения желтого р-ра комплекса Ta с I производят при ~400 мμ (фиолетовый светофильтр), а измерение светопоглощения красного р-ра комплекса Nb с I — при 470 мμ (синий светофильтр). Состав обоих комплексов выражается соотношением Ta (Nb):II = 1:1. Комплексы образуются только при 4000-кратном избытке I; интенсивность их окраски сильно зависит от концентрации I. Аналогично I ведут себя по отношению к Ta и Nb тирон, пирогаллол, галловая к-та, 1,2-диоксинафталин и хромотроповая к-та. Присутствие II особенно выгодно тем, что II маскирует Fe и Ti, которые обычно мешают определению Ta и Nb вследствие образования окрашенных комплексов с I. Комплексообразование I и II с Nb подавляется оксалатами, а комплексообразование с Ta — тартратами; это позволяет определять один из указанных металлов в присутствии до 5-кратного избытка второго. При более высоких соотношениях конц-ий Ta и Nb следует разделять хроматографически или с применением таннина. Определению Ta и Nb не мешают небольшие кол-ва Fe, Ti, W и Sn; определению Nb мешают F⁻, PO₄³⁻, H₂O₂ и тартраты при высоких конц-иях. При определении Nb и Ta в смесях их окислов анализируемую пробу сплавляют с KHSO₄ и плав растворяют в небольшом кол-ве H₂SO₄ в присутствии винной к-ты (в случае Nb) или оксалата аммония (в случае Ta). В 1-м случае р-р для ускорения образования окрашенного комплекса Nb нагревают до кипения. При одновременном определении Ta и Nb из одной навески перед определением 2-го металла обязательно сжигают органич. в-во (реактив), прибавленное для определения 1-го металла. Сообщение LII см. РЖХим, 1958, 32160.

Karel Kámen
77257. Отделение и спектрофотометрическое определение микрограммовых количеств ниобия. Уотерберри, Бриккер (Separation and spectrophotometric determination of microgram amounts of niobium. Waterbury Glenn R., Bricker Clark E., Analyt. Chem., 1958, 30, № 5, 1007—1009 (англ.))

Разработан метод спектрофотометрич. определения Nb с помощью гидрохинона (I) после предварительного экстрагирования Nb 4-метил-2-пентанолом (II) из р-ров, содержащих H₂SO₄ и HF. Установлено, что Nb наиболее полно экстрагируется из р-ров, конц-ий H₂SO₄ и HF в которых соответственно равны 6,3 и 1,6 M. При определении Nb к аликвотной порции анализируемого р-ра, содержащей 0,025—1,0 мг Nb, в Pt-чашке прибавляют H₂SO₄ (до общего кол-ва H₂SO₄ 3,5 мл) и упаривают до появления паров SO₃. Остаток переносят в пробирку (диам. 25 мм, высота 150 мм) и Pt-чашку споласкивают водой (2 мл). Р-р охлаждают в ледяной бане, добавляют 4 мл 4 M HF и 0,5 мл воды (которыми предварительно споласкивают Pt-чашку), затем прибавляют 10 мл II и размешивают в течение 5 мин. После разделения слоев отбирают 3 мл органич. слоя в Pt-чашку, содержащую 2—3 капли 5 н. NaOH, выпаривают досуха, охлаждают, прибавляют 10 капель воды, 5 капель конц. HF, 2—3 мл конц. H₂SO₄, упаривают до появления паров SO₃, охлаждают, прибавляют 5—10 мг твердого (NH₄)₂S₂O₈ и нагревают до прекращения выделения газов. Если при этом сернокислый р-р не обесцветится, то обработку персульфатом

повторяют. Затем р-р вновь нагревают до выделения паров SO₃, продолжают нагревание в течение 3—5 мин., охлаждают, добавляют конц. H₂SO₄ до ≤ 7 мл (предварительно его споласкивают Pt-чашку), 3 мл р-ра I (5,6 г I в 100 мл H₂SO₄) и конц. H₂SO₄ до 10 мл, выдерживают 3—5 мин. и измеряют светопоглощение полученного р-ра при 410 мμ, используя в качестве р-ра сравнения р-р, содержащий только I. Ошибка определения < 3,0%. Мешают Ta и Mo. Метод применен для определения Nb в U-Ti-сплавах. А. Немодрук
77258. Применение органических реактивов в аналитической химии. Определение тантала с роданином Б в этилацетатных растворах. Васильева Н. Л., Изв. Сибирск. отд. АН СССР, 1958, № 4, 56—61
Цветная твердофазная р-ция TaF₅²⁻ с роданином Б (I) (Шапиро М., Ж. прикл. химии, 1938, 11, 1028) использована для колич. определения Ta. Анализируемую пробу Ta₂O₅, освобожденную известными методами от основной массы содержащихся в пробе Nb и Ti, сплавляют с 5—7 г (NH₄)₂SO₄ при 800—850°, остаток выщелачивают при нагревании до кипения с 10—15 мл 0,75 н. H₂C₂O₄, р-р переносят в мерную колбу емк. 25 мл, тител споласкивают р-ром H₂C₂O₄ и конечный р-р разбавляют р-ром H₂C₂O₄ до метки. 5 мл полученного р-ра, содержащего ≤ 0,06 мг Ta₂O₅ (в случае большего содержания Ta₂O₅ отбирают соответственно меньшую аликвотную порцию р-ра и разбавляют ее р-ром H₂C₂O₄ до 5 мл), помещают в делительную воронку, добавляют 3 капли насыщ. р-ра NH₄F, 1 мл 0,1%-ного р-ра I, 3 мл этилацетата и взбалтывают в течение 1 мин. Через 5 мин. водн. слой отделяют, а к органич. слою прибавляют 2 мл 10%-ой H₂SO₄, взбалтывают и через 3 мин. отделяют сернокислый слой. Промывку р-ром H₂SO₄ (необходимую для удаления I из органич. слоя) повторяют еще раз. Интенсивность окраски органич. слоя (максимум светопоглощения при 556 мμ) измеряют в 3-мм кювете с зеленым светофильтром, используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта. Закон Бера соблюдается для р-ров, содержащих 0,005—0,06 мг Ta₂O₅. Присутствие до 0,45 мг Nb₂O₅, 0,15 мг TiO₂ и 1 мг WO₃ определению Ta не мешает. Для получения воспроизводимых результатов все определения рекомендуется проводить при одинаковой, по возможности более низкой т-ре. А. Немодрук

77259. Экстрагирование хрома окисью триоктилфосфина из кислых растворов солей щелочных металлов. Определение хрома в форме дифенилкарбазидного комплекса. Манн, Уайт (Extraction of chromium with trioctylphosphine oxide from acidic solutions of alkali metal salts. Mann C. K., White J. C., Analyt. Chem., 1958, 30, № 5, 989—992 (англ.))

К анализируемому конц. р-ру солей щел. металлов (< 80 мл) прибавляют 3 мл конц. H₂SO₄, 100 мг AgO (для окисления Cr(3+) до Cr(6+)), кипятят в течение 5 мин., охлаждают, добавляют 5 M H₂SO₄ (до общей конц-ии 1 M), 5 мл 0,2 M бензольного р-ра окиси триоктилфосфина и встряхивают в течение 2 мин. Органич. слой отделяют и высушивают силикагелем. К 3 мл экстракта прибавляют 2 мл 0,25%-ного спирта. р-ра дифенилкарбазид, разбавляют спиртом до 10 мл и через 1 час фотометрируют при 550 мμ, используя в качестве р-ра сравнения р-р реактива. При определении Cr в хлоридах щел. металлов в качестве окислителя применяют бромную воду. При определении 4—10 γ Cr в 10 г хлоридов щел. металлов ошибка ≤ 5%; при определении меньших кол-в Cr (~ 2 γ) ошибка достигает ~ 20%. А. Немодрук

77260. Колориметрическое определение хрома кармоазинным методом. Кравцова Н. М., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1958, 8(11), 161—168
Установлено, что кармоазин (кислотный хромовый

выделения 3—5 мин., м. (предела м. р-ра I 10 мл, вы- тоглотение в качестве I. Ошибка год приме- Немодрук в анали- родинной ва Н. Л. 6—61 дамином Б 11, (1028) тализируе- ыми мето- пробы Nb 800—850, кипения в мерную ом H_2SO_4 до метки. м. Ta_2O_5 дают соот- ра и раз- в в дел- ыщ. р-ра а и забал- оды. слой м 10%-ной ют серно- бходимую е еще раз. максимум м кювето естве р-ра ра собло- м. Ta_2O_5 1 мг WO_3 воспроиз- медуется более низ- Немодрук октифос- х метал- карбазид- of chro- cidic solu- ite J. C.), л.) металлов 0,05 мг AgO т в тече- H_2SO_4 (до ного р-ра течение т силика- 25%-ного спиртом 550 мл, реактива. в в каче- При опре- металлов кол-в Cr Немодрук на кармо- о. Комис. 1—168 ромовый

красный 2 С) (I) в сернокислой среде взаимодействует с $Cr_2O_7^{2-}$ с образованием красно-фиолетовой окраски, интенсивность которой пропорциональна конц-ии Cr . Оптимальные условия визуального определения Cr о помощью I: конц-ия I 0,008—0,010%; кислотность 0,75—2 г-экс H_2SO_4 в 1 л; нагревание в течение 10 мин. при 100°. Для приготовления стандартной шкалы в каждую из 10 пробирок помещают по 0,40 мл 0,1%-ного р-ра I, по 1,00 мл 5 н. H_2SO_4 , прибавляют последовательно 0,15; 0,20; 0,26; 0,35; 0,45; 0,57; 0,75; 0,95; 1,20 и 1,50 мл р-ра $K_2Cr_2O_7$ (10 г/мл) и разбавляют водой до 5 мл. Открываемый минимум Cr 0,3 г/мл. Верхний предел шкалы 3 г/мл Cr . При определении Cr описанным методом в р-рах чистых солей при конц-ии Cr 3 г/мл относительная ошибка отдель- ных измерений равна 1,5—11%. Определению Cr не мешают следующие ионы (в скобках указаны крат- ные кол-ва ионов): K^+ (15 000), Na^+ (3000), Mn^{2+} (6500), Ni^{2+} (260), Co^{2+} (300), Fe^{3+} (1), Al^{3+} (160), V (4), Mo (300), Cl^- (1000), NO_3^- (3000), SiO_3^{2-} (60), ClO_4^- (12 000). При фотометрич. определении Cr не- обходимо, чтобы в анализируемом и стандартном р-рах конц-ия I была $\geq 0,012\%$, а конц-ия H_2SO_4 ~1 г-экс/л (нагревают 15 мин. при 70° с последующим охлаждением р-ра). Чувствительность р-ции в этих условиях 0,2 г/мл Cr (мол. коэф. экстинкции при 619 м. равен $1 \cdot 10^4$). При конц-ии Cr 1,4 г/мл относи- тельная ошибка не превышает $\pm 2\%$. Определению не мешают $V(5+)$ при конц-ии до 12,5 г в 25 мл; Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} при конц-ии 4000, 50, 60 и 320 г/мл; $Mo(6+)$, NO_3^- и Cl^- при конц-ии до 50, 8000 и 1000 г/мл соответственно. Мешает Fe^{3+} . Метод проверен при анализе образцов стали, содержащих 0,24—1,52% Cr . При визуальном определении абс. ошибка 0,05%, относительная ошибка 1—8%. При фотометрич. окончании относительная ошибка $\leq 4,5\%$ (средняя ошибка 2,16%). Описанный метод по точно- сти не уступает дифенилкарбазидному и обладает преимуществом по сравнению с последним в незави- симости получаемых результатов от порядка сливания р-ров и устойчивости р-ров реактива в течение дли- тельного времени.

А. Зозуля

77261. Применение трилона Б для фотокolorиметри- ческого определения хрома в хромистом железяке. Усатенко Ю. И., Климкович Е. А., Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1958, 8(11), 169—177

Описан метод, основанный на фотометрировании водн. р-ра комплекса Cr с комплексом III (I) в аце- татной буферной среде (рН ~ 4). Состав образующе- го комплекса проверен методом Остромысленского— Жоба и методом предельного логарифмирования. Во всех случаях состав комплекса соответствовал отношению $Cr:I = 1:1$. При определении Cr 0,2 г тонкоизмельченного хромистого железяка смешивают в фарфоровом тигле с 0,6 г натронной извести (послед- ную предварительно прокалывают при 600—700° в течение 15—20 мин., а затем измельчают) и 0,4 г MgO (можно также смешивать 0,2 г руды с 0,4 г MgO и 0,4 г Na_2CO_3). Смесь помещают в тигель, на дно которого предварительно насыпают слой CaO или MgO , и спекают при 1100° (10—15 мин.). Спекшуюся массу смачивают водой, растворяют в 25 мл HCl (1:1) (в случае спекания с MgO можно растворять в 40 мл H_2SO_4 , 1:4), нагревают до $\leq 70^\circ$ и разбавляют водой до 100 мл. К 10 мл полученного р-ра прибавляют 0,2—0,3 г твердого Na_2SO_3 , кипятят в течение 1 мин., прибавляют 20—25 мл 0,1 М р-ра I, нагревают почти до кипения, нейтрализуют конц. аммиаком (т-ру под- держивают в пределах 60—80°) до перехода красно- фиолетовой окраски р-ра в сине-фиолетовую, кипятят в течение 1 мин., охлаждают, разбавляют до 100 мл

буферным р-ром (20 мл 2 н. CH_3COONa + 80 мл 2 н. CH_3COOH), перемешивают и фотометрируют с зеле- ным светофильтром. Определению Cr не мешают Ca , Mg , Al , SiO_2 и Cu (при конц-ии до нескольких про- центов); влияние Fe устраняют использованием для фотометрирования зеленого светофильтра. Метод про- верен при анализе нескольких образцов хромистого железяка. Результаты титриметрич. и фотометрич. определений удовлетворительно согласуются.

А. Зозуля

77262. Фотометрическое определение хрома в ферро- сплавах. Имаи, Нагумо (Imai Takuya, Na- gumo Shinko), Kogē kagaku zasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1958, 61, № 1, 53—55 (японск.)

Для определения Cr в ферромарганце и ферромолиб- дене использован дифенилкарбазидный фотометрич. метод. Разработаны оптимальные условия окисления Cr в присутствии Mn . При определении Cr в ферро- марганце анализируемый образец (0,2 г) нагревают в смеси (1:1) 5 мл конц. HNO_3 и 6 мл конц. H_2SO_4 , охлаждают, добавляют 40 мл теплой воды, снова на- гревают и, если присутствует большое кол-во Si , филь- труют. К фильтрату прибавляют 2 мл H_3PO_4 , 5 мл 0,5%-ного р-ра $AgNO_3$ и 2 мл 10%-ного р-ра $(NH_4)_2S_2O_8$, осторожно нагревают сначала до появления красно- фиолетовой окраски р-ра, а затем еще 4 мин. после ее появления (если красно-фиолетовая окраска не появляется, то добавляют еще 0,5 мл р-ра $(NH_4)_2S_2O_8$), охлаждают, прибавляют 20 мл 10%-ного р-ра моче- вины и при перемешивании — 10%-ный р-р $NaNO_2$ до исчезновения окраски р-ра, перемешивают до прекраще- ния выделения пузырьков и разбавляют водой до 250 мл. К 50 мл полученного р-ра прибавляют 3 мл 0,2%-ного спирт. р-ра дифенилкарбазид, выдержи- вают 1 мин., прибавляют 5 мл 4%-ного HF , разбавляют водой до 100 мл и фотометрируют при 540 м. При определении Cr в ферросилиции и силикомарганце анализируемый образец 0,2 г разлагают в Рт-чашке при нагревании со смесью HNO_3 и HF (по 2 мл) с последующим отдымлением с 6 мл H_2SO_4 и далее анализ продолжают, как описано выше. При опреде- лении Cr в ферромолибдене анализируемый образец (0,2 г) обрабатывают смесью (3:1) HNO_3 и HCl , от- дымляют с H_2SO_4 и далее анализ продолжают, как описано выше.

Ли Мен-юн

77263. Быстрое фотометрическое определение хрома в медно-хромовых сплавах. Видман (Photometri- sche Schnellbestimmung von Chrom in Kupfer-Chrom- Legierungen. Wiedmann Hugo), Z. Metallkunde, 1958, 49, № 5, 248—249 (нем.; рез. англ.)

0,5 г анализируемого сплава растворяют в 10 мл HNO_3 (1:1), добавляют 15 мл смеси к-т (660 мл H_2SO_4 1:1 и 200 мл H_3PO_4 , уд. в. 1,7), нагревают до полного удаления паров SO_3 и просветления р-ра, добавляют 20 мл $HClO_4$ (уд. в. 1,7), нагревают в течение 75 сек., быстро охлаждают, разбавляют водой до 200 мл и фотометрируют со светофильтром S47E, используя в качестве р-ра сравнения воду. Продолжительность определения 10—15 мин.; ошибка $\pm 0,02\%$.

Ю. В.

77264. Фотометрическое определение хрома в никеле, применяемом при изготовлении электронных прибор- ов. Льюк (Photometric determination of chromium in electronic nickel. Luke C. L.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 3, 359—361 (англ.)

Для определения Cr применен дифенилкарбазидный фотометрич. метод после окисления Cr^{3+} до $Cr_2O_7^{2-}$ и отделения основной массы Ni осаждением в форме $NiNH_4(ClO_4)_3$, а Cu — экстрагированием хлороформом в форме дитизоната. К 0,5 г образца прибавляют 10 мл HNO_3 (1:1), 1 каплю 48%-ной HF , нагревают до пол-

ного растворения, кипятят до появления бурых паров, охлаждают, добавляют 45 мл воды и отфильтровывают H_2WO_4 . Фильтрат переносят в делительную воронку емк. 125 мл, добавляют 35 мл 0,1%-ного хлороформного р-ра дитизона, встряхивают 30 сек., отстаивают, отделяют хлороформный слой и повторяют экстрагирование с 10-мл порциями дитизона до получения светло-зеленого экстракта. Водн. слой и воронку промывают двумя порциями CHCl_3 (10 и 15 мл). Затем к водн. слою добавляют 0,5 мл H_2SO_4 (1:1) и 10 мл 70%-ной HClO_4 , кипятят для удаления воды и HNO_3 , нагревают до появления паров HClO_4 , добавляют 50 мл воды, 1 каплю 1%-ного р-ра $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1 каплю 1%-ного р-ра MnSO_4 , нагревают до слабого кипения, кипятят 3 мин., охлаждают до 70°, добавляют 25 мл NH_4OH , перемешивают, охлаждают до 20° в ледяной бане, фильтруют через 11-см фильтр (ватман № 42) и разбавляют водой до 100 мл. К 24 мл полученного р-ра добавляют 50 мл воды, нейтрализуют р-ром H_2SO_4 (1:1) до перехода окраски индикаторной бумажки конго красного в синюю, удаляют индикаторную бумажку, р-р охлаждают до комнатной т-ры, добавляют 5 мл H_2SO_4 (1:9), 1 мл 1%-ного метанольного р-ра дифенилкарбазида, разбавляют водой до 100 мл, перемешивают и через 1 мин. фотометрируют при 540 мμ в 5-см кювете, используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта. Кол-во Cr определяют по калибровочному графику, построенному по стандартным р-рам Cr (0,0283 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 1 л). При анализе искусств. смесей получены удовлетворительные результаты.

Р. Моторкина

77265. Применение диоксималеновой кислоты для восстановления молибденово-роданидного комплекса. Саджая Н. Д., Петрузашвили Л., Тбилисис сахелмцино педагогич. институтис шромеби; Тр. Тбилисск. гос. пед. ин-та, 1957, 11, 673—677 (рез. груз.)

Диоксималеновая к-та (I) использована в качестве восстановителя роданидного комплекса $\text{Mo}(6+)$ с целью последующего колориметрич. определения Mo . К 1 мл анализируемого р-ра MoO_3 в воде добавляли 1 мл 10%-ной H_2SO_4 , 0,5 мл 5%-ного NH_4SCN и 1 каплю 10%-ного р-ра FeCl_3 (для ускорения р-ции), а затем вводили 5 мл 0,1%-ного р-ра I в 60%-ном $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или соответствующее кол-во кристаллов I. Р-р перемешивали и через несколько минут колориметрировали на микроколориметре типа Кол-1М. Этим методом можно определить 0,004—0,005 мг Mo в 10 мл р-ра. Еще меньшие кол-ва (до 0,002 мг Mo в 10 мл р-ра) удается определять при условии предварительного экстрагирования роданидного комплекса $\text{Mo}(5+)$, образующегося после восстановления $\text{Mo}(6+)$ с помощью I. Экстрагирование следует производить несколько раз, применяя в качестве экстрагента амилый или бутиловый спирт. Для восстановления $\text{Mo}(6+)$ вместо I можно использовать ее Na -соль.

Н. Полянский

77266. Определение вольфрама в легированных сталях β-γ-методом. (Предварительное сообщение). Фодор (Ötvözött acélok volfrámtartalmának meghatározása béta-gamma visszaszórással. (Előzetes közlemény). Fodor József), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1958, 9, № 4, 471 (венг.)

Разработан новый метод определения W в сталях, основанный на измерении интенсивности вторичного γ-излучения, вызванного β-лучами Tl^{204} . Интенсивность этого β-излучения, пропорциональную конц-ции W , измеряют при помощи сцинтилляционного счетчика при оптимальном напряжении. Продолжительность анализа 100—300 сек. При содержании $W > 4\%$ по точности этот метод не уступает хим. методу.

М. Криштофори

77267. Новый метод обогащения урана с применением ионного обмена и его использование для определения урана в твердых пробах. Коркиш, Фарраг, Хехт (Eine neue Methode zur Anreicherung des Urans mittels Ionenaustausches und deren Anwendung zur Bestimmung des Urans in festen Proben. Korkisch J., Farag A., Hecht F.), Mokrochim. acta, 1958, № 3, 415—425 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан метод обогащения U и его отделения от Fe^{2+} и ряда других элементов, основанный на поглощении анионного аскорбинатного комплекса $U(6+)$ аскорбинатной формой амберлита IRA-400 и последующем элюировании 0,1—1 н. р-ром HCl . Колич. разделение пары $U(6+) - \text{Fe}^{2+}$ возможно только при $\text{pH} 4-4,5$; в более щел. области образуется сорбируемый смолью аскорбинатный комплекс Fe^{2+} . При разделении анализируемое в-во переводят в р-р сплавлением с содой или действием к-т, полученную жидкость выпаривают досуха, остаток растворяют в 5 мл 5 н. HCl при осторожном нагревании на водяной бане, добавляют 45 мл воды, выдерживают 2 часа, отфильтровывают осадок и промывают его 0,1 н. р-ром HCl . К полученному р-ру добавляют р-р ≥ 2 г аскорбиновой к-ты (I) в 25 мл воды и после установления аммиаком pH на уровне 4—4,5 этот р-р пропускают со скоростью 1 мл/мин через колонку диам. 6 мм, заполненную слоем амберлита IRA-400, высотой 10 см (анионит должен быть предварительно промыт 1 н. р-ром HCl , водой, а затем 1%-ным р-ром I с $\text{pH} 4-4,5$), промывают колонку 1%-ным р-ром I с $\text{pH} 4-4,5$ и элюируют U 1 н. р-ром HCl . Аликвотную порцию элюата, содержащую $\leq 10 \mu\text{g}$ U , выпаривают в кварцевой чашке на водяной бане, прокалывают сухой остаток, приливают 5 мл 5 н. HCl и снова выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в 10 мл 0,01 н. HNO_3 и определяют U полярографически по каталитич. нитратной волне. Метод пригоден для определения U в различных твердых в-вах (угольная зола, сланцы, продукты технич. обогащения U), содержащих 0,0001—0,1% U . Щел., щел.-зем. и редкоземельные металлы, Al , Pb , $\text{As}(3+)$, $\text{Bi}(3+)$, Zn , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co и Ni , не образующие анионных комплексов с I, не мешают определению. Не мешают также анионы Cl^- , SO_4^{2-} и незначительные кол-ва F^- , Po_3^{3-} и NO_3^- . 10-кратное кол-во Zn , Ti , Th , V и Mo , а также равное содержание U кол-во W мешают. В присутствии мешающих элементов поглощению U на колонке должно предшествовать его отделение методом эфирной экстракции. Описанная колонка количественно поглощает до 1000 μg U из 100 мл р-ра. Миллиграммовые кол-ва U поглощают на колонках больших размеров, применяя для колич. определения U оксихинолиновый метод.

Н. Полянский

77268. Флуориметрический метод определения урана. Добролюбекая Т. С., Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1958, 8(11), 178—182

Кратко рассмотрены работы, касающиеся флуориметрич. метода определения малых кол-в U , основанного на измерении интенсивности свечения U в расплаве NaF . На основе имеющихся в литературе сведений и результатов собственных исследований (РЖХим, 1956, 57374) автор делает заключение, что центром свечения перла является ион UO_2^{2+} , находящийся в окружении ионов F^- . По-видимому, UO_2^{2+} в кристаллич. решетке NaF занимает положение иона Na . Наличие иона F^- в составе перла имеет существенное значение для процесса люминесценции. Если вместо NaF в качестве основы для приготовления плавок, активированных соединением U , использовать кислородсодержащие основания (Na_2CO_3 , Na_2SiO_3), то

у получающихся плавов при возбуждении при 365 мк отсутствует свечение, характерное для плава NaF-U.

А. Зозуля

77269. Предварительные наблюдения по окислению двухвалентного марганца персульфатом. Гупта, Гхош (Some preliminary observations on the oxidation of manganese II by persulphate. Gupta Yugal Kishore, Ghosh Satyeshwar), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 28, 184 (англ.).

Установлено, что при смешении 3 мл 0,2 М $K_2S_2O_8$, 1 мл 0,2 М $MnSO_4$ и переменных кол-в H_2SO_4 с последующим разбавлением р-ров в каждом случае водой до 9 мл и прибавлением 1 мл 0,04 М $AgNO_3$ (в качестве катализатора) реакционная смесь окрашивается сначала в красный цвет (при кислотности $\leq 3,15$ М), затем появляются последовательно красная колл. муть, коричневая суспензия, коричневый осадок и под конец черные частицы MnO_2 . Через некоторое время, зависящее от кислотности, жидкость постепенно принимает красно-фиолетовую окраску, ослабевающую со временем с выделением MnO_2 . Очень слабые голубую и зеленую окраски удалось наблюдать в р-рах с кислотностью $\leq 1,8$ М при концентрации $AgNO_3 \geq 0,008$ М. Найдено, что первоначально образующаяся красная окраска с максимумом светопоглощения при 510 мк возникает вследствие образования Mn^{3+} , который гидролизует до $Mn(OH)_3$ и затем окисляется до MnO_2 . При окислении персульфатом имеет место также образование $Mn(5+)$ (глубокое окрашивание) и $Mn(4+)$ (зеленое окрашивание), которые в кислых р-рах диспропорционируют на MnO_2 и $Mn(7+)$ (красно-фиолетовая окраска с максимумом светопоглощения при 525 мк).

А. Немодрук

77270. Выделение марганца для последующего качественного и количественного определения. Карранса-Маркес (Separación cuali y cuantitativa del manganeso. Carranza Márquez Manuel), Bol. Soc. quim. Perú, 1957, 23, № 4, 170—173 (исп.).

Для восстановления Mn, присутствующего в минералах, рекомендуются органич. восстановители (NH_2OH , N_2H_4 , семикарбазид), растворяющие MnO_2 с образованием солей $Mn(2+)$. Пробу минерала, содержащего Mn, измельчают и высушивают при 120°. Около 0,25 г полученного порошка обрабатывают 1 г $NH_2OH \cdot HCl$, 50 мл воды, кипятят 1—2 мин., фильтруют, промывают несколькими порциями воды и в фильтрате определяют $Mn(2+)$ гравиметрически, титриметрически или фотометрически по известным методам.

Т. Леви

77271. Открытие Mn^{2+} методом внутреннего электролиза с осаждением на аноде двуокиси марганца. Липчинский, Йорданов (Идентифициране на Mn^{2+} по метода на вътрешна електролиза чрез анодно отлагане на манганов двуокис. Липчински Ал., Йорданов Б.), Годишник Хим.-тех. нол. кн-т, 1956 (1957), № 1, 77—82 (болг.; рез. русск., нем.).

Для открытия Mn^{2+} использован метод, примененный ранее для определения Tl (РЖХим, 1957, 77345; 1958, 77240). Катодный процесс происходит по ур-нию $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$, анодный — по ур-нию $Mn^{2+} + 2H_2O - 2e = MnO_2 + 4H^+$. Анализируемый р-р нейтрализуют разб. р-ром Na_2CO_3 до слабощелочной р-ции (по индикатору γ-динитрофенолу до pH 4—5,8), фильтруют, фильтрат нагревают до 60—70°, прибавляют небольшое кол-во NH_4NO_3 , вводят в р-р гильзу и Pt-электрод и начинают электролиз. В присутствии Mn^{2+} на аноде образуется желтоватый осадок MnO_2 ; если осадок не образуется в течение 15 мин., то Mn^{2+} в р-ре отсутствует. Открытаемый

минимум $0,8 \cdot 10^{-2}$ г/мл Mn. Присутствие Ag^+ , Al^{3+} , $As(5+)$, Ba^{2+} , Be^{2+} , Bi^{3+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cs^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Rb^+ , Sr^{2+} , Tl^{3+} , Ti^{4+} , UO_2^{2+} , Zn^{2+} , $Zr(4+)$, MoO_4^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , VO_3^- и WO_4^{2-} , а также малых кол-в Cl^- не мешает. Возможно также колич. определение Mn; в том числе электролиз ведут в течение 30—45 мин.

Т. Леви

77272. Применение ферроцианида натрия для амперометрического титрования марганца. Теодорович И. Л., Абрамов М. К., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 4, 406—407

Для амперометрич. титрования Mn^{2+} использован $Na_2Fe(CN)_6$ (I), имеющий преимущество перед $K_4Fe(CN)_6$ в том, что ионы Na^+ меньше включаются в образующийся осадок, чем ионы K^+ . Для титрования применена установка с аноднополяризованным вращающимся (700—900 об/мин) Pt-микроэлектродом и насыщ. к. э. Электролитич. мост заполняют 2 н. р-ром $NaOH$. К титруемому р-ру прибавляют 10 мл C_2H_5OH , 0,8 мл 1 М р-ра гликокола (для маскирования мешающих примесей), 0,5 мл 2 н. $NaOH$ (для стабилизации содержания Na^+ в осадке) и разбавляют водой до ~ 30 мл. Накладывают э. д. с. ~ 0,4 в и титруют 0,01 М р-ром I, делая отсчеты по гальванометру через 2 мин. после прибавления каждой порции р-ра I. Титр р-ра I устанавливают в этих же условиях по стандартному р-ру $MnCl_2$. При титровании 0,213 мг Mn ошибка составляет 3,3%, а при титровании 1,066—4,616 мг Mn снижается до 0,7%. Определены предельные кол-ва примесей (Cr, Al, Sb, щел.-зем. элементы), не мешающие титрованию Mn.

А. Немодрук

77273. К вопросу анализа растворов, содержащих ионы марганца различной валентности. Джапаридзе Е. С., Горгишвили Д. А., Сакартвелос ССР Мецниеребата Академის მოამბე, 1957, 19, № 4, 407—414 (груз.); Сообщ. АН ГрузССР, 1957, 19, № 4, 407—414 (русс.).

Разработаны методы определения ионов Mn различной валентности при совместном присутствии в р-рах (описаны схемы анализа смесей Mn^{2+} - Mn^{3+} , MnO_4^- - MnO_4^{2-} , Mn^{3+} - Mn^{4+}). При анализе смеси Mn^{2+} - Mn^{3+} сначала в одной порции анализируемого р-ра определяют Mn^{3+} титрованием солью Мора, а затем в другой порции р-ра определяют Mn^{2+} потенциометрич. титрованием р-ром $KMnO_4$ в пирофосфатной среде. Присутствующий в р-ре Mn^{3+} не мешает титрованию Mn^{2+} , так как последний окисляется до Mn^{3+} с образованием прочного пирофосфатного комплекса $[Mn(H_2P_2O_7)_3]^{-3}$. Для анализа смеси MnO_4^- - MnO_4^{2-} используют схему, основанную на определении окислительной способности смеси MnO_4^- - MnO_4^{2-} и окислительной способности этой же смеси после перевода MnO_4^- в MnO_4^{2-} или наоборот (или суммы $MnO_4^- + MnO_4^{2-}$ в $MnO(OH)_2$). 2-ю стадию анализа можно выполнять расчетным путем без применения спец. реактивов, разрушающих MnO_4^- или MnO_4^{2-} . Для этого определяют общее содержание Mn, умножают полученное значение на соответствующие факторы пересчета и получают окислительную способность, выраженную относительно определенного соединения (MnO_4^{2-} , MnO_4^- или MnO_2). Определение Mn^{3+} и Mn^{4+} при их совместном присутствии проводят аналогично описанному для смеси MnO_4^- - MnO_4^{2-} . Для этого в одной порции р-ра определяют сумму Mn^{3+} и Mn^{4+} титрованием солью Мора в кислой среде, содержащей $Na_2P_2O_7$, а затем в другой порции анализируемого р-ра определяют общее кол-во Mn после предварительного восстановления Mn^{4+} с помощью соли Мора в кислой пирофосфатной среде.

При анализе смесей, содержащих указанные пары ионов в различных соотношениях, описанными методами получены удовлетворительные результаты. Продолжительность анализа по одной схеме не превышает 20—25 мин. А. Зозуля

77274. Количественная неорганическая хроматография. Часть III. Разделение и определение двух- и трехвалентного железа. Поллард, Мак-Оми, Банистер, Никлесс (Quantitative inorganic chromatography. Part III. The separation and determination of ferrous and ferric iron. Pollard F. H., McOmie J. F. W., Banister A. J., Nickless G.), Analyst, 1957, 82, № 981, 780—800 (англ.)

С помощью описанного в статье полуграфич. метода определен оптимальный состав подвижного р-рителя, пригодный для бумажно-хроматографич. разделения Fe^{2+} и Fe^{3+} . Изучены факторы, влияющие на степень этого разделения. Найденные оптимальные условия хроматографирования с целью качеств. определения Fe^{2+} и Fe^{3+} следующие: подвижный р-ритель — свежеприготовленная смесь (C_2H_5)₂O, CH_3OH , воды и конц. HCl (50:30:8:6) при $17 \pm 2^\circ$; продолжительность насыщения аппаратуры (без бумаги) парами р-рителя 60 ± 5 мин.; бумага ватман № 1, дважды промытая (каждый раз в течение 1 недели) соляной к-той (1:4); концы исходных р-ров (ИР) $(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ (I) в 0,25 н. H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ (II) в 0,5 н. H_2SO_4 5 г/л Fe; суммарный объем ИР для нанесения первоначального пятна 1,40 мл; длина хроматограммы (ХГ) 15 см; продолжительность хроматографирования по восходящему методу 2,5 часа. Величины R_f ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} при этих условиях равны 0,17 и 0,82 соответственно. Пределы колебаний величин R_f в зависимости от свойств различных партий бумаги 0,08—0,22 для Fe^{2+} и 0,77—0,85 для Fe^{3+} . Воспроизводимость величин R_f на полосках бумаги, вырезанных из одного и того же листа, $\pm 0,02$. Величины R одновременно присутствующих ионов NH_4^+ и SO_4^{2-} равны 0,12 и 0,72 соответственно. Дополнительные условия хроматографирования при колич. определении Fe^{2+} и Fe^{3+} следующие: полоски бумаги ватман № 1 размерами 30,5 × 6,5 см; предварительная промывка та же; концы ИР I и II в 5%-ной H_2SO_4 25 мг/мл Fe и 12,5 мг/мл Fe соответственно; суммарный объем ИР для нанесения первоначального пятна 0,1 мл; продолжительность первоначальной сушки пятна 6—10 мин.; миним. длина ХГ 15 см; миним. продолжительность хроматографирования 90 мин.; максим. величина R ведущего края полосы Fe^{2+} и миним. величина R_f тылового края полосы Fe^{3+} в зависимости от соотношения концы ИР Fe^{2+}/Fe^{3+} табс. кол-в Fe в полосках равны 0,35—0,45 и 0,40—0,65 соответственно; длина полос Fe^{2+} и Fe^{3+} при тех же условиях 5,0—7,5 и 3,0—10,5 см соответственно. Колич. метод применим при соотношении концы ИР $Fe^{2+}:Fe^{3+}$, колеблющихся между 25:1 и 1:49, и при табс. кол-вах Fe^{2+} 25—1250 мкг и Fe^{3+} 25—2425 мкг в полосе. Определение заканчивают фотометрич. методом (измеряют оптич. плотности окрашенного комплекса Fe^{3+} с 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфоновой к-ты в ацетатном буферном р-ре при 700 мμ после предварительного экстрагирования разделенных Fe^{2+} и Fe^{3+} из обеих частей ХГ горячей HCl , 1:3). Максим. ошибка определения 1—4% в зависимости от соотношения концы ИР табс. кол-в присутствующих Fe^{2+} и Fe^{3+} . Метод позволяет производить разделение и определение Fe^{2+} и Fe^{3+} также в присутствии в ИР элементов Cr, Mn, Co, Ni и Cu (1 мг в сумме). Часть II см. РЖХим, 1957, 30992. А. Горюнов

77275. Новый метод микрохимического открытия ионов трехвалентного железа. Швиммер (Eine neue Methode zum mikrochemischen Nachweis des Fe^{3+} Ions (Kurze Mitteilung). Schwimmer E.), Acta chim. Acad. scient. hung., 1958, 14, № 3-4, 311—313 (нем.)

Описан метод, основанный на образовании окрашенного соединения Fe^{3+} с диэтилпарафенилдиаминном (I). Капельный вариант метода применяют к пробам, содержащим $0,2 \cdot 10^{-3}$ — $1,0 \cdot 10^{-3}\%$ Fe^{3+} ; реактив — 1%-ный р-р I. В присутствии Fe через полинитриты появляется розовое окрашивание; открываемый минимум 0,06 γ Fe, предельное разбавление 1:800 000. При открытии макроколичеств Fe к 1 мл 1%-ного бензолиного р-ра I добавляют 1 мл анализируемого р-ра, содержащего $1,0 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ Fe; открывают до 0,1 γ Fe, предельное разбавление 1:10 000 000. Максимум светопоглощения образующегося соединения лежит в области 510—546 мμ. Поскольку р-р I при более длительном стоянии, чем это предусмотрено методикой, подвергается аутоокислению с образованием соединения розового цвета, описываемую р-цию автор считает малоприменной для колич. определения Fe. Ионы Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Cl^- , ClO_3^- , J^- , BrO_3^- , CN^- , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} , CH_3COO^- , NO_3^- и $C_4H_9O_6^{2-}$ не мешают выполнению р-ции; мешают NO_2^- и F^- , а также окислители.

Н. Полянский

77276. Содержание железа в морской воде. Армстронг (The iron content of sea water. Armstrong F. A. J.), J. Marine Biol. Assoc. U. K., 1957, 36, № 3, 509—517 (англ.)

С целью преодоления затруднений, связанных с неполнотой извлечения Fe из взвешенных в морской воде (МВ) твердых частиц, разработан новый метод определения Fe. 85 мл отобранной с соответствующими предосторожностями МВ помещают в кварцевый сосуд емк. 100 мл, приливают 1 мл конц. HCl , закрывают сосуд и нагревают 5 час. в автоклаве при 140° . По охлаждению объем р-ра доводят до 86 мл р-р переводят в боросиликатную колбу емк. 150 или 250 мл, приливают 10 мл 20%-ного р-ра CH_3COONa и 1 мл 10%-ного р-ра $NH_4OH \cdot HCl$, перемешивают и измеряют оптич. плотность (ОП) р-ра в 10 или 15-см кювете при ~ 510 мμ (светофильтр Илфорд № 603 или комбинация № 303 и 404); отсчет корректируют на слабую мутность р-ра. После этого р-р возвращают в колбу, добавляют 3 мл 0,1%-ного р-ра 1,10-фенантролина, перемешивают и через 10 мин. снова измеряют ОП р-ра. Разность между обоими отсчетами, исправленная на ОП р-ра контрольного опыта, соответствует содержанию Fe в пробе МВ. Окончательный результат вычисляют по калибровочному графику. Проведенные описанным методом определения Fe на ряде морских гидрографич. станций в течение 1955—1956 гг. дали значительно большее содержание Fe в прибрежных МВ, чем это находили ранее. Вообще содержание Fe в МВ сильно колеблется от места к месту и по глубине. Наименьшее наблюдавшееся значение равняется 1 γ/л Fe, наибольшее 424 γ/л Fe. В районе Плимута и у английских берегов Ла-Манша наибольшее содержание Fe наблюдается в поверхностных слоях МВ, в Бискайском заливе — в слоях, находящихся на глубине 100—200 м. Наблюдаются также и сезонные колебания: наибольшее содержание Fe в МВ приходится на зимние месяцы.

А. Горюнов

77277. Спектрофотометрический метод определения кобальта и железа при помощи 2,1,4-нитрозоафта-сульфоната натрия. Толмачев В. Н., Серпухов Л. Н., Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1958, 8(11), 115—124

открытия
мер (Eino
achweis des
mer E.),
14, № 3-4.

окрашен-
е диаминном
т к проблем.

реактив —
гминуты по-
ый минимум

00. При от-
бензольно-

р-ра, содер-
0,1 г Fe,
имум свето-

нит в обла-
ее длитель-

дикой, под-
соединения
ор считает

Fe. Ионы
Bi³⁺, Al³⁺,
Na⁺, Ba²⁺,
Zn²⁺, SO₄²⁻,
используют

тели.
Полиэтилен
воде. Ар-
тер. Аг-
U. K., 1957,

язанных с
в морской
ый метод

ствующими
евый сосуд
закрывают

и 140°. По
р-р перево-
ли 250 мл,
Na и 1 мл

и изме-
15-см ко-
№ 603 для

гируют на
аражают в
фенантро-

измеряют
и, исправ-

тствует
результат
оведенные

е морских
5 гт. доли
ибрежии

жание Fe
и по глу-

равняется
Плмута

нее содер-
ях MB, в

на плуны
е колес-

риходится
Горюнов

ределения
зонафто-

ерпухе

АН СССР,

Описан метод определения соизмеримых кол-в Fe и Co при их совместном присутствии с помощью 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфоната Na (нитрозо-Н-соли) (I), заключающийся в последовательном фотометрировании р-ров комплексов указанных металлов с I соответственно при 660 мμ (поглощают только комплексы Fe) и 520 мμ (поглощают комплексы Co и Fe). Установлено, что при избытке I как в случае Fe²⁺, так и в случае Fe³⁺ образуется, по-видимому, одно и то же окрашенное соединение (при определении Fe в виде Fe³⁺ при избытке I можно обходиться без восстановителя). По методу насыщения определены мол. коэф. экстинкции ε комплексов Fe и Co с I: Fe²⁺ в отсутствие гидроксилamina (II) $\epsilon_{660} = 18\,310 \pm 300$, $\epsilon_{520} = 3030 \pm 150$; Fe²⁺ в присутствии II $\epsilon_{660} = 18\,780 \pm 280$, $\epsilon_{520} = 2790 \pm 90$; Fe²⁺ в отсутствие II $\epsilon_{660} = 19\,750 \pm 480$, $\epsilon_{520} = 2750 \pm 170$; Co²⁺ в отсутствие II $\epsilon_{660} = 12\,860 \pm 230$; Co²⁺ в присутствии II $\epsilon_{520} = 12\,330 \pm 470$. Определение Fe и Co можно выполнять в двух вариантах: без подкисления р-ров и с подкислением (при pH ~ 1 поглощает только комплекс Co). По 1-му варианту измеряют оптич. плотность окрашенного р-ра сначала при 660 мμ (D_{660}), а затем при 520 мμ (D_{520}) и по ф-ле $D_{520} = \epsilon_{Co} \cdot c_{Co} \cdot l + \epsilon_{Fe} \cdot c_{Fe} \cdot l$ рассчитывают кол-во Co (ϵ_{Co} , ϵ_{Fe} — мол. коэф. экстинкции комплексов Co и Fe с I при 520 мμ, l — толщина слоя). По 2-му варианту измеряют D_{660} , р-р подкисляют до pH ~ 1 и измеряют D_{520} (поглощает только комплекс Co). По соответствующей ф-ле рассчитывают кол-ва Fe и Co. Метод проверен при анализе искусств. смесей. Отклонения от истинных значений конц-ий при определении Fe и Co в бинарных смесях лежат в пределах 2—3% (при использовании восстановителя отклонения несколько больше). Описанный метод можно использовать также для фотометрич. определения одного Co, одного Fe, а также Fe и Co в присутствии соизмеримых кол-в Ni и Cu (в этом случае анализ следует вести при pH < 2).

А. Зозуля

77278. Исследование свойств комплексных соединений кобальта с нитрозо- и изонитрозосоединениями. Пешкова В. М., Бочкова В. М., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1958, 8 (11), 125—134

Установлено, что α-нитрозо-β-нафтол (I) образует с Co 2 соединения — водорастворимое и нерастворимое в воде, но растворимое в органич. р-рителях; β-нитрозо-α-нафтол (II) ведет себя аналогично. Состав соединений, извлекаемых бензолом или хлороформом, выражается ф-лой CoR₂, где R — остаток I или II (установлено фотометрически). Для колич. образования соединения Co³⁺ с I необходим 12-кратный избыток I; при использовании бензола в качестве экстрагента и отмывании избытка I перед фотометрированием чувствительность р-ции составляет 0,03 γ/мл Co; мол. коэф. экстинкции при 416 мμ равен 30 000. Закон Бера соблюдается в интервале конц-ий $0,2 \cdot 10^{-5}$ — $1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л. При определении Co в присутствии Fe и Ni с помощью I к 1—2 мл анализируемого р-ра прибавляют 0,2 мл 30%-ной H₂O₂, 2—3 капли 5%-ного р-ра NaOH, выделяющийся осадок растворяют при подогревании в 2 мл конц. CH₃COOH. К полученному р-ру прибавляют 3—5 мл 1%-ного уксуснокислого р-ра I, переносят в делительную воронку, разбавляют водой до 25 мл и экстрагируют двумя порциями по 5 мл бензола. Бензольный слой промывают 6 н. р-ром HCl (10—12 мл), водой, 2 н. р-ром NaOH (15—20 мл) и 2 раза промывают водой (20 мл), разбавляют до определенного объема и фотометрируют при 416 или 436 мμ. Определение Co описанным методом возможно в присутствии 60-кратного кол-ва Ni и 3000-кратного кол-ва Fe. При определении Co с помощью II в присутствии Ni и Fe к 2—3 мл

анализируемого р-ра в делительной воронке прибавляют 5 мл ацетатного буферного р-ра (pH 5,4), 2—3 мл 0,5%-ного спирт. р-ра II и экстрагируют в течение 5 мин. двумя порциями по 5 мл бензола. Бензольный слой промывают сначала двумя порциями HCl (1:5) (по 10 мл), затем водой и, наконец, двумя порциями 2 н. NaOH (по 5—7 мл) и фотометрируют при 360 мμ. Определение Co этим методом возможно в присутствии 400-кратного кол-ва Ni и 500-кратного кол-ва Fe (ошибка 5%). Метод проверен при анализе образцов стали с известным содержанием Co. Растворимость соединений Co с I в воде при 70 и 20° равна ~ 0,04 и 0,008 мг/л соответственно; растворимость соединений с II при тех же условиях равна ~ 0,17 и 0,040 мг/л (определена с помощью радиоактивного изотопа Co⁶⁰).

А. Зозуля

77279. Применение производных 8-оксихинолина для определения некоторых элементов. Сообщение II. Спектрофотометрическое определение кобальта хинолиндиоксимом-5,8. Головина А. П., Алимарин И. П., Кузнецов Л. И., Вестн. Моск. ун-та, 1957, № 5, 187—191

Установлено, что хинолиндиоксим-5,8 (I) является более селективным реактивом по сравнению с 8-оксихинолином и образует внутрикомплексные соединения (ВКС) в основном с элементами, склонными к образованию аммиакатов и оксиматов. I (насыщ. водн. р-р) при pH ~ 8 образует осадки (большая часть цветные) только с Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Pd²⁺, Ce⁴⁺, UO₂²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ и Bi³⁺. ВКС Co²⁺, Ni²⁺, Pd²⁺ и Zn²⁺ экстрагируются органич. р-рителями; ВКС Mn²⁺ экстрагируется частично. Изучены оптимальные условия экстрагирования ВКС Co²⁺. Из 14 изученных р-рителей наиболее полно извлекает Co²⁺ (~ 94,6%) изоамиловый спирт (II). При фотометрич. определении Co к 5 мл анализируемого р-ра, содержащего 0,08—7 γ Co²⁺, в делительной воронке при pH 6,3—7,8 (буферная смесь H₃BO₃ + бора) прибавляют 5 мл 0,04%-ного р-ра I в II и встряхивают в течение 4 мин. Окрашенный органич. слой отделяют и измеряют его оптич. плотность на спектрофотометре или фотоэлектродколориметре при 416 мμ. Чувствительность определения 0,004 γ/мл Co. Закон Бера соблюдается для конц-ий 0,016—1,4 γ/мл Co. При определении Co в присутствии Fe³⁺ (до 10 000-кратного кол-ва) последнее предварительно связывают во фторидный комплекс (с применением NaF). ВКС Mn²⁺ не экстрагируется при pH 7,09. Ni экстрагируется и мешает определению Co. Описан синтез I. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 24764.

А. Немодрук

77280. Анализ кобаламинов посредством спектрофотометрического определения кобальта при помощи PAN. Флашка, Абд-эль-Рахим (Assay of cobalamins via spectrophotometric determination of cobalt with PAN. Flaschka H., Abdel Raheem A. A.), Chemist-Analyst, 1957, 46, № 4, 95—97 (англ.) Разработан спектрофотометрич. метод определения Co при помощи 1-(2-пиридилazo)-2-нафтола (PAN) (I), впервые предложенного в качестве цветного реактива Ченгом и Брэй (РЖХим, 1956, 7034). К анализируемому р-ру (pH 5—6), содержащему ≤ 5 γ Co, прибавляют 0,3 мл 0,1%-ного спирт. р-ра I, выдерживают 5 мин., добавляют 5 мл C₂H₅OH, 1 мл H₂SO₄ (1:10), разбавляют водой до 25 мл и спектрофотометрируют при 585 мμ в 5-см кюветках. Кол-во Co (в γ на 25 мл) рассчитывают умножением величины найденной оптич. плотности на 15,27. При определении Co в кобаламинах к 50 мг анализируемой пробы прибавляют 2 капли конц. H₂SO₄, нагревают до кипения, добавляют 1 каплю H₂O₂, продолжают нагревание в течение 3 мин., полученный р-р нейтрализуют и используют для определения Co по описанной методике. Р. М.

77281. Аналитическое исследование полифосфатов. IX. О кривой амперометрического титрования иона двухвалентного кобальта трифосфатом натрия. Кобаяси (Kobayashi Masamitsu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 611—613 (японск.)

Установлено, что по мере повышения pH р-ция комплексобразования $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ с Co^{2+} протекает хорошо и конец титрования обнаруживается достаточно четко. В конечной точке титрования $\text{Co}:\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10} = 1$ и константа устойчивости иона $\text{CoP}_3\text{O}_{10}^{3-}$ равна 10^7 . Образующаяся кристаллич. комплексная соль характеризуется ф-лой: $\text{Na}_3\text{CoP}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и при 50° тернет 11 молекул кристаллич. воды. Оставшаяся одна молекула воды удаляется лишь при 350° . Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 53409.

77282. Полярографическое определение кобальта в рудах и концентратах. Кобарелова, Трифонов (Полярографско определяне на кобалта в руди и концентрати. Кобарелова Ст., Трифонов А. с.), Годишник Хим.-технол. ин-т, 1956 (1957), № 1, 261—270 (болг.; рез. русск., нем.)

Для определения Co в рудах и концентратах применен полярография. метод, включающий предварительное осаждение Fe^{3+} , волна которого предшествует волне восстановления Co^{3+} , в форме $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из пиридиновой буферной среды. Пробу анализируемой руды обрабатывают конц. соляной к-той (10 мл), нагревают 5—10 мин., прибавляют 5 мл конц. HNO_3 , выпаривают до сиропообразного состояния, прибавляют 1 мл 60%-ной HClO_4 и 2 мл конц. HCl и выпаривают досуха. К сухому остатку добавляют воду, 6 мл конц. HCl , 16 мл пиридина и р-р разбавляют водой до 100 мл (рН р-ра $\sim 6,4$). К 10 мл полученного р-ра добавляют 1 мл 1%-ного р-ра желатин, разбавляют до 25 мл 0,5 М р-ром трикальевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты, вводят ~ 1 г твердого PbO_2 , фильтруют и полярографируют при $\sim 0,2$ в (насыщ. к. э.) методом добавок. Для оценки кол-ва СО используют метод «средней точки». При определении $\sim 0,70\%$ Со ошибка составляет $\sim 2,5\%$; воспроизводимости результатов $\sim 5\%$. Значительные кол-ва Fe, Cu, Ni, Mn, Zn, Mo, Pb, Cd и других металлов не мешают. Т. Леви

77283. Применение растворимых оксидов для определения никеля. Вальдботт-фон-Бассенхейм (Oximas solubles en la determinación del níquel. Waldbott von Bassenheim Norah), Inform. quim. analit., 1958, 12, № 2, 39—45 (исп.)

Обзор по применению циклопентадиоксида, циклогександиоксида (ниоксим), 4-метилциклогександиоксида (4-метилниоксим) и циклопентадиоксида для определения Ni. Библ. 18 назв. Н. Туркевич

77284. Аналитические реакции некоторых амидоксидов. VIII. Амперометрическое определение никеля при помощи оксалендиамиддиоксида. Кураш, Моллин (Analytické reakce některých amidoximů. VIII. Polarografické stanovení niklu oxalendiamid-dioximem. Kuraš Mečislav, Mollin Jiří), Chem. listy, 1958, 52, № 2, 344—346 (чешск.)

Изучены полярографич. свойства оксалендиамиддиоксида (I). На основе р-ции I с Ni^{2+} , протекающей в аммиачной среде с образованием нерастворимого комплексного соединения Ni с I, разработан метод амперометрич. определения Ni. В кислой среде I дает 2 полярографич. волны. 1-я волна I по своей высоте при рН 2,31 является сходной с волной диметилглиоксида и отвечает расходу 5,2 F на 1 моль. 2-я волна I имеет каталитич. характер. Для определения расхода электронов используют 2-электронные волны бензоина в качестве стандарта. $E_{1/2}$ для I при рН 0 со-

ставляет -434 в по отношению к насыщ. к. э.; прибавление $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ вызывает сдвиг $E_{1/2}$ к более отрицательным значениям. Такое же влияние оказывает повышение pH, поэтому I в аммиачной среде и в интервале от $-1,14$ до $-1,20$ в уже не восстанавливается, в то время как Ni^{2+} в этих условиях вызывает деполаризацию. Вследствие убывания Ni^{2+} в результате р-ции осаждения с I ветвь кривой титрования вплоть до точки эквивалентности является нисходящей. При определении Ni к 1—20 мл анализируемого р-ра (NiCl_2), содержащего 0,3—0,6 г Ni в 1 л, прибавляют 2-кратный объем 0—2 М NH_4Cl , 40 мл 0,15 М NH_4OH , 1 мл 1%-ного р-ра желатин и титруют амперометрически 0,05 М р-ром I. После прибавления каждой порции р-ра I титруемый р-р перемешивают током N_2 в течение 3 мин. и в течение последующих 3 мин. отсчитывают отклонение гальванометра. Определению мешают Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} и CN^- . В присутствии Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и Ag^+ к титруемому р-ру необходимо прибавлять 0,01 М р-р лимонной или винной к-ты. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 68600.

77285. Фотометрическое определение никеля в ферросплавах. Имаи, Нагумо (Imai Takuya, Nagumo Shinko), Korē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 5, 544—546 (японск.)

При определении Ni в ферромарганце к 0,5 г образца в стакане прибавляют 50 мл HNO_3 , нагревают, вводят 4 г твердого KClO_3 , нагревают до прекращения выделения зеленых паров, охлаждают, фильтруют, промывают водой и фильтрат разбавляют водой до 250 мл. К 50 мл полученного р-ра прибавляют 15 мл 50%-ного р-ра лимонной к-ты, 5 мл бромной воды и 10 мл NH_4OH , нагревают, охлаждают, прибавляют 3 мл 1%-ного спирт. р-ра диметилглиоксида, разбавляют водой до 100 мл и фотометрируют при 540 мμ. При определении Ni в ферросилиции к 0,5 г образца в Pt-чашке прибавляют 10 мл HNO_3 , 10 мл HF и 10 мл H_2SO_4 (1:1), нагревают, охлаждают, разбавляют водой до 250 мл и далее продолжают анализ, как описано выше. При определении Ni в силикомарганце к 0,5 г образца в Pt-чашке прибавляют 10 мл HNO_3 , 5 мл HF, 5 мл H_2SO_4 (1:1), нагревают до появления густых белых паров, охлаждают, добавляют 50 мл HNO_3 и далее продолжают анализ, как описано выше для ферромарганца. При определении Ni в ферромolibдене к 0,5 г образца в Pt-чашке прибавляют 10 мл HNO_3 , 10 мл HCl и 10 мл H_2SO_4 (1:1), нагревают, охлаждают, разбавляют водой до 250 мл и далее продолжают анализ, как описано выше для ферромарганца. Основное преимущество метода заключается в быстроте (~ 20 мин.).

77286. Радиальная хроматография на бумаге в разделении ионов. Разделение благородных металлов. Маджумдар, Чакрабартти (Circular-paper chromatography in the separation of ions. Separation of precious metals. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M.), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 3, 193—196 (англ.)

Методом радиальной хроматографии на кружках фильтровальной бумаги ватман № 1 диам. 12,5 см с помощью подходящих подвижных р-рителей (ПР), содержащих или не содержащих комплексообразующие реактивы, с успехом осуществлено отчетливое разделение ряда тройных и четверных смесей катионов (в виде хлоридов) благородных металлов (по 15—20 у каждого): Pd^{2+} , Pt^{4+} , Ir^{4+} , Rh^{3+} , Ru^{3+} , Os^{4+} и Au^{3+} . Продолжительность хроматографирования 15 мин. Хорошие результаты показали следующие смешанные ПР. 1-й ПР: $\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{OH} - \text{HCl}$ (1,19) — H_2O (70 + 10 + 20); 2-й ПР: $(\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{HCl}$ (1,19) — H_2O (70 +

к. в.; при-
нее отрица-
ывает по-
и в интер-
авляется,
ивает депо-
результате
ния вплоть
ящей. При
мого р-ра
прибавляют
М NH_4OH ,
перометри-
каждой пор-
током N_2
их 3 мин.
определению
-. В при-
титуемому
онной или
1956, 68600,
rel Kámen
ля в фер-
уа, Na-
J. Chem.
60, № 5,

5 г обра-
зуют, вто-
окращения
руют, про-
до 250 мл.
50%-ного
и 10 мл
ют 3 мл
азбавляют
0 мл. При
образца в
F и 10 мл
влиют во-
как опк-
омарганце
мл HNO_3 ,
оявления
ют 50 мл
ано вышо
ферромар-
ют 10 мл
агревают,
далее про-
ферромар-
очается в
м Cu Е
е в разде-
металлов.
ular-paper
Separation
Chakra-
18, № 3,

кружках
12,5 см
(ПР), со-
аздающие
ое разде-
катионов
15–20 у
и Au^{3+} .
мив. Хо-
ешанные
 O (70 +
 H_2O (70 +

+ 10 + 20); 3-й ПР: $(\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{CH}_3\text{COOH}$ (1,055) — H_2O (70 + 10 + 20); 4-й ПР: $\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{OH} - \text{CH}_3\text{COOH}$ (1,055) — $\text{NH}_4\text{J} - \text{H}_2\text{O}$ (70 + 10 + 20); 5-й ПР: $(\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{CH}_3\text{COOH}$ (1,055) — $\text{NH}_4\text{J} - \text{H}_2\text{O}$ (70 + 10 + 20); 6-й ПР: $\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{OH} - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{NH}_4\text{J} - \text{H}_2\text{O}$ (35 + 10 + 20); 7-й ПР: $(\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{NH}_4\text{OH}$ (0,888) — $\text{NH}_4\text{J} - \text{H}_2\text{O}$ (70 + 10 + 20); 8-й ПР: $\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{OH} - \text{NH}_4\text{OH}$ (0,888) — $\text{NH}_4\text{J} - \text{H}_2\text{O}$ (70 + 10 + 20). С помощью этих ПР можно производить следующие разделения. С 1-м ПР: $\text{Au} - \text{Pd} - \text{Rh} - \text{Ru}$, $\text{Au} - \text{Pd} - \text{Ir} - \text{Ru}$, $\text{Os} - \text{Rh} - \text{Ru}$, $\text{Os} - \text{Ir} - \text{Ru}$, $\text{Pt} - \text{Rh} - \text{Ru}$, $\text{Pt} - \text{Ir} - \text{Ru}$; со 2-м ПР: $\text{Os} - \text{Rh} - \text{Ru}$, $\text{Pt} - \text{Rh} - \text{Ru}$, $\text{Pt} - \text{Ir} - \text{Ru}$, $\text{Pd} - \text{Rh} - \text{Ru}$, $\text{Pd} - \text{Ir} - \text{Ru}$; с 3-м ПР: $\text{Au} - \text{Os} - \text{Ir}$, $\text{Au} - \text{Os} - \text{Rh}$, $\text{Au} - \text{Pd} - \text{Ir}$, $\text{Au} - \text{Pd} - \text{Rh}$, $\text{Au} - \text{Pt} - \text{Ir}$, $\text{Au} - \text{Pt} - \text{Rh}$; с 4-м ПР: $\text{Au} - \text{Pd} - \text{Ir} - \text{Ru}$, $\text{Au} - \text{Pd} - \text{Ir} - \text{Os}$, $\text{Au} - \text{Pd} - \text{Ir} - \text{Rh}$; с 5-м ПР: $\text{Pd} - \text{Os} - \text{Ir} - \text{Rh}$, $\text{Pd} - \text{Os} - \text{Ir} - \text{Ru}$, $\text{Pd} - \text{Pt} - \text{Ir} - \text{Rh}$, $\text{Pd} - \text{Pt} - \text{Ir} - \text{Ru}$, $\text{Au} - \text{Pt} - \text{Ir} - \text{Rh}$, $\text{Au} - \text{Pt} - \text{Ir} - \text{Ru}$; с 6-м ПР: $\text{Pd} - \text{Ir} - \text{Rh}$, $\text{Os} - \text{Ir} - \text{Rh}$; с 7-м ПР: $\text{Au} - \text{Pd} - \text{Pt}$, $\text{Au} - \text{Pd} - \text{Rh}$; $\text{Ir} - \text{Pd} - \text{Pt}$, $\text{Ir} - \text{Pd} - \text{Rh}$; с 8-м ПР: $\text{Au} - [\text{Ir} - \text{Pd}] - \text{Os}$, $\text{Au} - [\text{Ir} - \text{Pd}] - \text{Pt}$, $\text{Au} - [\text{Ir} - \text{Pd}] - \text{Rh}$ (в скобках заключены катионы, нитраты которых несколько перекрываются). Другие 8 изученных ПР (составы приводятся) дали неудовлетворительные результаты.

А. Горюнов
77287. К определению родия в гальванических родневых ваннах. Дорнер, Фрёлс (Ein Beitrag zur Bestimmung des Rhodiums in galvanischen Rhodiumbädern. Dornes S., Froels M.), Metalloberfläche, 1958, 12, № 6, 168–169 (нем.).

Произведена оценка различных методов определения содержания Rh в гальванич. ваннах (фотометрич. метод; осаждение в форме сульфида, гидроокиси и гексанитродидата K; восстановление до металл. Rh с помощью Al, Zn и Mg). Ни один из изученных методов не дал положительных результатов, за исключением метода выделения Rh электролизом. Согласно последнему методу, 10–25 мл анализируемого р-ра, содержащего 20–125 мг Rh, разбавляют водой до ~ 100 мл (для понижения конц-ии Rh), нагревают до 60–70°, помещают в р-р Pt-электроды и при напряжении ~ 5 в электролитически осаждают Rh. Выделение Rh заканчивается в течение 20–25 мин. Метод обеспечивает выделение 99,7–99,9% Rh, содержащегося в электролите.

А. Немодрук
77288. Спектрофотометрическое определение родия и платины в плутонии. Смит (Spectrophotometric determination of rhodium and platinum in plutonium. Smith Maynard E.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 5, 912–913 (англ.).

Спектрофотометрическое определение Rh и Pt в плутонии состоит в измерении светопоглощения (СП) анализируемого р-ра при 665, 470 и 399 мμ после обработки с помощью SnCl_2 с последующим расчетом содержания каждого из определяемых элементов. В толстостенную трубку из боросиликатного стекла (диам. 12 мм и длина 250–300 мм) вносят пробу (~ 100 мг) анализируемого плутония, постепенно приливают 4 мл 12 М HCl , добавляют 2 капли 72%-ной HClO_4 , запаивают трубку и помещают в стальной кожух (СК) с зажимчивающейся крышкой. В СК вносят 40 г твердого CO_2 , плотно завинчивают (герметичность проверяют погружением СК в воду) и нагревают в течение 1 часа при ~ 300°. Затем снимают СК и после охлаждения твердое CO_2 трубку вскрывают, содержимое переносят в колбу емк. ~ 50 мл и трубку хорошо споласкивают. Полученный р-р упаривают на водяной бане до < 5 мл, прибавляют 1 мл 12 М HCl , 1 мл 1 М SnCl_2 , нагревают в течение 1 часа на водяной бане, прибавляют еще 1 мл 1 М SnCl_2 , охлаждают до комнатной т-ры, разбавляют водой до 10 мл и через 1 час измеряют СП р-ра при 665, 470 и 399 мμ, применяя

смесь реактивов в качестве р-ра сравнения. По СП при 665 мμ рассчитывают содержание Ru, затем определяют долю СП Ru при 470 и 399 мμ и по разности рассчитывают содержание Rh и Pt соответственно. При определении 5–14 у каждого из элементов средняя ошибка ~ 2%.

А. Немодрук
77289. Определение палладия. Часть I. α-Пикололиновая кислота как реактив. Часть II. Хинальдиновая кислота как реактив. Маджумдар, Сен-Гупта (Estimation of palladium. Part I. α-Picolinic acid as a reagent. Part II. Quinaldinic acid as a reagent. Majumdar A. K., Sen Gupta J. G.), Z. anal. Chem., 1958, 161, № 2, 100–103, 104–107 (англ.).

I. Установлена возможность применения α-пикололиновой т-ры (I) для гравиметрич. определения Pd. К р-ру соли Pd, слабокислому по лакмусу, прибавляли при помешивании избыток 1%-ного водн. р-ра I. Осадок отфильтровывали, промывали холодной водой, высушивали при 110° и взвешивали. Мешающее влияние Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} устраняли добавлением 2–3 ч. комплексона III, а влияние Be^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , Ce^{4+} , Zr^{4+} и Ti^{4+} — добавлением 4–5 г винной к-ты. Изучено влияние pH на полноту осаждения Pd; установлено, что оптимальный pH лежит в пределах 3–7. По данным анализа (определение Pd диметилглиоксимовым методом после разложения осадка смесью HNO_3 и HClO_4) установлен состав осадка внутрикомплексного соединения Pd с I: $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2$. Изучена температурная устойчивость соединения Pd с I; найдено, что разложение его начинается при 380°.

II. Установлена возможность применения хинальдиновой к-ты (II) для гравиметрич. определения Pd. К р-ру PdCl_2 прибавляли при помешивании избыток 2%-ного водн. р-ра II. Осадок отфильтровывали, промывали горячей водой, высушивали при 110° и взвешивали. Мешающее влияние Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Be^{2+} , Ti^{4+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , UO_2^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} и Ce^{3+} устраняли добавлением винной к-ты, а влияние Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} — добавлением NH_4Cl ; присутствие $\text{As}(3+)$, $\text{As}(5+)$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и VO_3^- не мешает определению Pd; MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} остаются в р-ре при проведении осаждения при pH 4, а Hg^{2+} и Cd^{2+} — при осаждении Pd из горячего р-ра. Изучено влияние pH на полноту осаждения Pd; установлено, что оптимальный pH лежит в пределах 3–7. По результатам анализа осадка соединения Pd с II установлен его состав: $\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$. Изучена температурная устойчивость соединения; найдено, что разложение его начинается при 380°.

Р. Моторкина

77290. Определение содержания водорода в титане методом вакуумного нагрева. Лакомский В. И., Автомат. сварка, 1958, № 2, 81–91

Описан новый метод определения H в титане, основанный на вакуумном нагревании анализируемого образца при 800°. Образец металл. Ti 0,3–0,5 г зачищают на наждачном круге, промывают последовательно четыреххлористым углеродом, этиловым спиртом и эфиром, помещают в контейнер из Fe- или Mo-жести и вводят в предварительно дегазированную в течение 30–45 мин. при 900° реакционную трубку приора. Трубку откачивают форвакуумным насосом до 10⁻² мм рт. ст. и дегазируют при высоком вакууме в течение 3 мин. На трубку надвигают нихромовую печь сопротивления и производят периодически (обычно через каждые 5 мин.) несколько замеров давления выделяющегося газа. Кол-во выделившегося H_2 (V_B) в мл рассчитывают по ф-ле $V_B = 273V(\text{уст.}) (P - P_0) / (273 + t) 760$, где $V(\text{уст.})$ — калиброванный объем аналитич. части установки, P_K — конечное давление в мм рт. ст., P_0 — давление при 1-м замере в мм рт. ст.,

i — окружающая т-ра. Кол-во газов контрольного опыта определяют аналогичным образом без образца. Окончательный подсчет кол-ва H_2 (x) в образце производят по ф-ле $x = 0,009(V_B - V_{KO})/\delta$, где V_{KO} — кол-во газов контрольного опыта в мл, δ — вес образца в г. Описанный метод не требует применения сложной аппаратуры и достаточно прост в выполнении. Экспериментально установлено, что оптимальная т-ра нагрева 800° . Результаты определения H описанным методом удовлетворительно совпадают с данными метода вакуум-плавления. Предложенная установка может быть использована также для определения H в сталях и чугунах. Определен коэф. диффузии водорода в титане промышленной чистоты (ВТ-1Д); установлено, что для титана указанной марки коэф. диффузии в 2 раза ниже (а при 600° в 2,5 раза), чем для чистого титана.

Р. Моторкина

77291. Разложение минералов смесью $Al-NaOH$. Определение бора в силикатах. Штефл (Rozklad minerální směsí $Al-NaOH$. Stanovení boru v silikátech. Štefl Miroslav), Chem. listy, 1958, 52, № 2, 342—343 (чешск.)

Для быстрого колич. разложения силикатных минералов вместо обычного способа сплавления с безводн. Na_2CO_3 применено сплавление со смесью порошкообразного Al и растертого сухого $NaOH$. После недолгой сильно экзотермич. р-ции, протекающей при слабом нагревании и сопровождающейся выделением H_2 , и последующего 2—3-минутного нагревания в светящемся пламени горелки образующийся рыхлый плав полностью растворяется в к-тах. При определении бора сплавление можно провести в пробирках из стекла, не содержащего бор; оптимальным является кол-во Al , соответствующее $1/4$ — $1/3$ веса анализируемого минерала при соотношении $Al:NaOH = 1:(8-10)$. В полученных плавах (напр., при анализе турмалина или стекла) затем B можно определять спектрофотометрически с помощью кармина по методу Рыбчикова и Даниловой (Ж. аналит. химии, 1950, 82, 487), модифицированному Гетчером и Уилкоксом (Hatcher J. T., Wilcox L. V., *Analyt. Chem.*, 1950, 22, 567), после отгонки метилового эфира борной к-ты из метанольного подкисленного (H_2SO_4) р-ра в приемник с р-ром K_2CO_3 и выщелачивания прокаленного сухого остатка водой.

Jiří Vaněček

77292. О возможности количественного определения бора в породах нейтронным гамма-методом. Галузо Ю. В., Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ, 1958, № 1, 41—44

Большое сечение захвата нейтронов ($\sigma_s = 753$ барн) и малая энергия радиационного γ -излучения B обуславливают на диаграмме, построенной в координатах глубина погружения (в буровой скважине) нейтронного зонда — наведенная γ -активность (число отсчетов в 1 мин.), появления отчетливого минимума γ -активности против абсцисс, отвечающих прохождению зонда мимо пласта, содержащего B . Модельный опыт показал, что чувствительность метода очень высока и отвечает содержанию 0,2—0,3% B во вмещающей породе. Для подсчета запасов и определения промышленной ценности борсодержащих пород необходимо располагать данными о колич. содержании в них B . Возможность решения этой задачи зависит от хим. состава вмещающих пород. Метод расчета проиллюстрирован на примере месторождения, в котором вмещающей породой является магнетит (Fe_3O_4), а минералом, содержащим B — ашарит ($MgHBO_3$). Расчет показывает, что, присутствие 0,1% ашарита в магнетите вызывает снижение интенсивности наведенного в последнем γ -излучения на $\sim 10\%$, а присутствие 1% ашарита — на 50%. Эти данные прекрасно иллюстрируют возможности нейтронного γ -метода. А. Г.

77293. Определение бора в почвах и растениях. I. Фотометрический метод анализа. Бурриель-Мартин, Хименес-Гомес, Родригес-де-ла-Пенья (Sobre la determinación de boro en suelos y plantas. I. Método colorimétrico de análisis. Burriel Martí F., Jiménez Gómez S., Rodríguez de la Peña M.), An. Real. soc. española fis. y quim., 1958, B54, № 1, 35—42 (исп.; рез. англ.)

Изучено влияние кол-ва реактивов, продолжительности р-ции и ряда других факторов на ход определения в ранее описанном методе (Hatcher J. T., Wilcox L. W., *Analyt. Chem.*, 1950, 22, 567) и разработана следующая методика. К 2 мл анализируемого р-ра H_3BO_3 прибавляют 2 капли конц. HCl и 3 мл конц. H_2SO_4 , охлаждают, прибавляют 7 мл 0,05%-ного р-ра кармина в конц. H_2SO_4 , разбавляют серной к-той до 25 мл, выдерживают 1 час и фотометрируют в 1-см кюветках со светофильтром № 606 (560—630 м μ). Ошибка определения ± 2 у В. Калибровочные графики строят для конц-ий < 50 у В. При содержании в пробе > 5 мг Al его удаляют прибавлением к анализируемому р-ру NaH_2PO_4 и $Na_2S_2O_3$ с последующим отфильтровыванием фосфата Al . Присутствие Fe , Zn , Cu , Ti и Mn не мешает.

Н. Турквич

77294. К методике определения борного ангидрида. Янковский В. Р., Янковская Л. В., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 5, 538—540

Метод отделения легко гидролизующихся катионов (мешающих определению B титрованием H_3BO_3 в присутствии маннита) с применением сильной катионообменной смолы $IR-120$ в H -форме (Brunisholz G., Bonnet J., *Helv. chim. acta*, 1951, 34, 2074) модифицирован применительно к катионам $KV-2$ и $CDB-3$. Метод проверен при анализе 3 образцов чистых борных минералов и 17 проб B -содержащих пород. Установлено, что применение катионитов $KV-2$ и $CDB-3$ для отделения мешающих элементов при определении H_3BO_3 титрованием р-ром $NaOH$ в присутствии маннита дает более точные и более воспроизводимые результаты по сравнению с отделением мешающих примесей с осадком $BaCO_3$ (Анализ минерального сырья. Ред. Карпов Б. Г., Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В. ОНТИ, 1956).

А. Немодух

77295. Метод быстрого определения углерода. Ладеман (Verfahren zur schnellen Bestimmung des Kohlenstoffes. Lademann E.), Z. landwirtsch. Versuchs- und Untersuchungswesen, 1957, 3, № 3, 224—235 (нем.; рез. русск., англ.)

Для определения C в почвах, содержащих и не содержащих карбонат, в навозе и соломе предложен быстрый метод, основанный на сжигании анализируемого в-ва при 950° в среде O_2 и измерении объема выделяющегося CO_2 . Образующаяся газовая смесь (приведена схема аппарата) поступает в бюретку с подкисленной водой прибора Штролейна, проходит через р-р KOH , в котором поглощается CO_2 , и вновь поступает в бюретку. Измерением объема остаточного газа определяют содержание CO_2 . Продолжительность отдельного определения ~ 8 мин. Сжигание ведут в кварцевой трубке (приведена схема), обогреваемой двумя электрич. патронами. Приведены результаты определения C в различных образцах почв, общего содержания C в пробах доломита с добавками гликозы и содержания органич. C в доломитах. Показана достаточно высокая точность предложенного метода.

Т. Левя

77296. Опыты по определению углерода в стали кулоно-потенциометрическим методом. Гауч (Poizkus elektrolitsko-potenciometrične analize ogljika v jeklin. Gautsch Othmar), Tehnika, 1958, 13, № 3, Rud. i metalurg., 9, № 3, 68—69 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Исучена возможность применения кулоно-потенциометра Штролейна для определения С в стали; выделяющийся при сжигании анализируемой стали CO_2 поглощается в ячейке р-ром $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с образованием BaCO_3 . Необходимую $\text{Ba}(\text{OH})_2$ получают электролизом BaCl_2 и конц-ию его определяют потенциометрически. Установлено, что описанный метод дает удовлетворительные результаты лишь при определенной продолжительности электролиза (7—8 мин. при 18 ма), является трудоемким и малонадежным. Т. Леви

77297. Определение двуокиси углерода в газовых потоках. Торен, Хейнрих (Determination of carbon dioxide in gas streams. Toren Paul E., Heinrich B. J.), *Analyt. Chem.*, 1957, 29, № 12, 1854—1856 (англ.)

Разработан метод определения 0,0001—100% CO_2 с ошибкой $\pm 5\%$ от измеряемой величины, основанный на пропускании анализируемого газа через насыщ. р-р карбоната щел.-зем. металла (Са или Sr), содержащий избыток твердой фазы, и на последующем измерении рН образующейся суспензии. Применяемый прибор состоит из конич. сосуда, внизу которого помещен стеклянный диск с отверстиями. Применение пористого стекла не рекомендуется, так как оно забивается твердыми частицами. Газ проходит через суспензию снизу вверх. Т-ра р-ра должна поддерживаться с точностью $\pm 0,5^\circ$. При анализе описанным методом можно применять устройство для автоматич. записи результатов. Б. Анявер

77298. Манометрическое определение содержания двуокиси углерода в газовых смесях. Греци, Негелейн (Manometrische Bestimmung des Kohlendioxidgehaltes von Gasgemischen. Graetz Helele, Negelein Erwin), *Biochem. Z.*, 1958, 329, № 6, 463—466 (нем.)

Описан метод, основанный на поглощении CO_2 р-ром Na_2HPO_4 с превращением ее в NaHCO_3 за счет перехода Na_2HPO_4 в NaH_2PO_4 . При последующем подкислении реакционной смеси снова выделяется CO_2 , вследствие чего повышается давление в закрытом сосуде. Прирост давления пропорционален парц. давлению CO_2 в анализируемом газе. Для определения CO_2 в реакционный сосуд (РС), соединенный с манометром, вносят 2 мл 0,10 М р-ра смеси Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 (11:9), внутри РС подвешивают ампулу, содержащую 0,20 мл 1 н. H_2SO_4 , затем РС помещают в термостат и при т-ре 20° пропускают слабый ток анализируемого газа до насыщения поглощающего р-ра двуокисью углерода (для достижения равновесия обычно достаточно пропустить газ в течение 10 мин.). После этого РС закрывают, отмечают показание манометра (отсутствие изменения показания манометра указывает на достижение равновесия), выливают из ампулы H_2SO_4 и после встряхивания снова отмечают показание манометра. По разности показаний рассчитывают содержание CO_2 с помощью эмпирически найденного коэф. При содержании CO_2 в анализируемом газе 0—11% средняя ошибка определения составляет 1,4%. А. Немодрук

77299. Определение двуокиси углерода газоволуметрическим методом. Энгст (Zur Bestimmung des Kohlendioxids auf gasvolumetrischem Wege. Engst R.), *Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch.*, 1958, 107, № 1, 32—40 (нем.)

На примере анализа образцов NaHCO_3 (99,95%) предложено сравнение методов определения CO_2 . Установлено, что ошибка определения CO_2 методами Тильманса (Tillmans J. и др., *Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch.*, 1919, 37, 377), Раушера (Rauscher K., *Pharmaz. Zentralhalle*, 1947, 86, 361) и Шмита (Schmitt M., *Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau*, 1949, 45, 228) составляет ± 3 , ± 2 и $\pm 4\%$ соответственно. Рассмотрены источники

ошибок: влияние изменения давления; растворимость CO_2 в к-тах, применяемых для разложения образцов, и в запорных жидкостях. Измерена растворимость CO_2 в насыщ. р-рах NaCl и Na_2SO_4 . Предложен прибор новой конструкции, в котором комбинируются сосуд для разложения прибора Раушера и U-образная бюретка. Разработанная автором методика позволяет снизить ошибку определения CO_2 до $\pm 0,5\%$. Б. Анявер

77300. Фотометрическое определение кремния в железе и стали. Нарита (Narita Kiichi), *Нихон какаку дзасси*, *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, 1957, 78, № 9, 1367—1371 (японск.)

500 мг анализируемого образца растворяют в 27 мл 6 н. H_2SO_4 и 10 мл 15%-ной H_2O_2 при слабом нагревании, кипятят, прибавляют 1%-ный р-р KMnO_4 до образования осадка MnO_2 , который растворяют добавлением 3%-ной H_2O_2 , снова нагревают, вводят небольшое кол-во целлюлозы (фильтровальная бумага, растворенная в воде) и центрифугируют, применяя Pt-пробирку (емк. 20 мл). Осадок промывают несколько раз 1%-ной H_2SO_4 , высушивают и озолотят. Золу сплавляют с безводн. Na_2CO_3 , плав растворяют в воде, р-р нейтрализуют, смешивают с центрифугатом и разбавляют водой до 100 мл. Затем отбирают по 10 мл анализируемого и контрольного р-ров и разбавляют их водой до 80 мл. К анализируемому р-ру прибавляют 4 мл 10%-ного р-ра молибдата аммония, выдерживают 10 мин., прибавляют 4 мл 20%-ного р-ра винной к-ты, 5 мл р-ра восстановителя (к 0,5 г 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты прибавляют небольшое кол-во воды, перемешивают, добавляют ~ 200 мл воды, 35 г бисульфита К и 6 г сульфита Na, нагревают до полного растворения и разбавляют водой до 250 мл) и разбавляют водой до 100 мл. К контрольному р-ру прибавляют 4 мл 20%-ного р-ра винной к-ты, 4 мл 10%-ного р-ра молибдата аммония, 5 мл р-ра восстановителя и разбавляют водой до 100 мл. Через 10 мин. оба р-ра фотометрируют в 10- или 20-мм кюветках при 820 мк. Экстинкцию контрольного р-ра вычитают из экстинкции анализируемого р-ра и кол-во Si находят по калибровочному графику. При фотометрировании в 10-мм кювете при 820 мк ошибка определения равна 0,002—0,2%, а при 650 мк 0,01—0,5%. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 12099. Ким Су Ен

77301. Фотокolorиметрическое определение кремния в медных сплавах. Никитина Е. И., *Заводск. лаборатория*, 1958, 24, № 4, 398—402

Исследованы состояния кремневой к-ты (I) в р-рах и взаимные переходы различных ее форм (α , β и γ) в зависимости от конц-ии I, т-ры и кислотности, а также влияние различных ионов. Установлено, что гравиметрич. метод для определения малых кол-в Si не пригоден вследствие образования в этих условиях β -формы I, не осаждаемой желатиной. Найдено, что для фотометрич. определения Si оптимальной кислотностью является 0,02—2 н. Во избежание образования β - и γ -форм I, не реагирующих с молибдатом, образец анализируемого сплава растворяют при комнатной т-ре в HNO_3 . Присутствие Sn, Pb, Fe и Al не мешает определению Si, если кол-во SiO_2 в 100 мл р-ра < 1 мг. Присутствие 2 мг Mn или 3 мг Ni вызывает сильную полимеризацию I, значительно ускоряющуюся при нагревании. В азотнокислых р-рах при комнатной т-ре в присутствии Mn и Ni происходит также процесс деполимеризации, вследствие чего вся I через 4—5 суток полностью превращается снова в α -форму. Если р-р I предварительно прокипятить в течение 10 мин., то деполимеризация I в таких р-рах не наблюдается. При определении Si в бронзах, содержащих Mn и Ni, для устранения мешающего влияния Mn и Ni применяют $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, удерживающий I в определяемой с помощью молибдата α -форме. Фотометрированием обра-

зующейся желтой окраски кремнемолибденового комплекса определяют 0,1—1% Si с абс. ошибкой $\pm 0,02\%$. Для определения меньших кол-в (0,002—0,1%) Si в латуни и чистой меди желтый кремнемолибденовый комплекс восстанавливают с помощью мочевины и фотометрируют образующуюся синюю форму комплекса; абс. ошибка определения в этом случае $\pm 0,001\%$.

А. Немодрук

77302. Фотоколориметрическое определение кремнезема во флюсах, применяемых при электросварке. Мальцев В. Ф., Лукьяненко Л. П., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 5, 537—538

Описан метод определения SiO_2 , основанный на фотометрировании синей формы кремнемолибденового комплекса (КМК), образующейся после восстановления КМК тиомочевинной (I). 0,1 г тонкоизмельченного флюса сплавляют в закрытом Pt-тигле с 4 г K_2CO_3 и 25 г буры при 950—1000° в течение 20 мин. После охлаждения плав растворяют в 350 мл воды, подкисленной 7 мл конц. H_2SO_4 , прибавляют 6 мл 7%-ного р-ра I и разбавляют водой до 500 мл. К 3 мл полученного р-ра прибавляют 17 мл 0,15 н. H_2SO_4 и 5 мл свежеприготовленного 5%-ного р-ра $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, выдерживают 3 мин. (для образования КМК), добавляют 15 мл 8 н. H_2SO_4 (для разложения фосфорномолибденового комплекса), 5 мл р-ра CuSO_4 (5 мг/мл Cu) (для ускорения восстановления КМК) и 25 мл р-ра I, разбавляют водой до 100 мл и через 3 мин. фотометрируют в 10-мм кювете с красным светофильтром, используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта. Результаты фотометрич. определения SiO_2 в различных марках флюсов хорошо совпадают с данными гравиметрич. определения. При содержании SiO_2 27—45 абс.% ошибка определения составляет $< 0,5$ абс.%. Продолжительность определения ~ 45 мин.

А. Немодрук

77303. Возбуждение атомных эмиссионных линий азота в стали одиночным разрядом большой мощности. Ранг, Брайан (Excitation of atomic emission lines of nitrogen in steel by means of a high-energy, single-discharge source. Runge E. F., Bryan F. R.), Spectrochim. acta, 1958, 12, № 1, 96—98 (англ.)

С некоторыми изменениями воспроизведена ранее описанная методика определения N в сталях (Мандельштам С. Л., Фалькова О. Б., Заводск. лаборатория, 1950, 16, 430). Аналитич. линию N 3994,99 Å возбуждают генератором одиночных импульсов (20 000 в, 4,5 мкс, 25 мкс) в спец. камере, через которую пропускают CO_2 со скоростью 9 л/мин. Камера представляет собой закрытую окнами из кварца керамич. трубку диам. 4,45 см и длиной 15 см с отверстиями для электродов. Величина аналитич. промежутка между образцом и Cu-контрэлектродом равна 0,5 мм. Спектры фотграфируют на большом призмном спектрографе E-492. Градуировочные графики строят по химически анализированным образцам в интервале конц-ий N 0,2—0,6%. Линией сравнения служит линия Fe 3961,15 Å. При определении малых конц-ий N контрэлектрод зачищают после каждой экспозиции. Ошибка однократного определения 17%.

Б. Львов

77304. Фотоэлектрический метод определения азота в аргоне. Бочкова О. П., Разумовская Л. П., Сагайдак В. Г., Кислород, 1957, № 4, 24—27

Описан прибор для определения содержания N_2 в аргоне, состоящий из разрядной трубки, ВЧ-генератора для возбуждения свечения Ag и конденсатора, проецирующего свет от разрядной трубки на фотокатод фотоумножителя; перед фотоумножителем помещен светофильтр, пропускающий излучение в характерной для N_2 области спектра. Для очистки от O_2 анализируемый газ пропускают через Cu-стружки при 400°. Для градуировки используют образцы аргона с

различным содержанием N_2 . Метод позволяет определять 0,01—0,6% N_2 . Продолжительность анализа ≤ 1 мин.; время, необходимое для промывания установки, ~ 10 мин. Средняя квадратичная ошибка определения 4%. Результаты анализа хорошо совпадают с данными литиевого метода. Несовпадение результатов с оценкой чистоты аргона по качеству сварки Al-сплава обусловлено, по мнению авторов, влиянием других вредных примесей на качество сварки.

Б. Анвар

77305. Неорганические соединения азота. I. Определение гидроазотистых солей. Вепршек-Шмишка, Шмироус, Плишка (Anorganické sloučeniny dusíku. I. Stanovení dusnatenu. Vepřek-Siška Josef, Šmirovs František, Pliška Vladimír), Chem. listy, 1958, 52, № 1, 43—46 (чешск.)

Разработан фотометрич. метод определения NO_2^- в присутствии NO_2^- или других неорганич. соединений азота. Метод основан на цветной р-ции N_2O_3^- с $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$: $\text{N}_2\text{O}_3^- + [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} = [\text{Ni}(\text{CN})_5\text{NO}]^- + \text{NO}_2^- + \text{CN}^-$. Окраску, обусловленную образованием комплексного аниона $[\text{Ni}(\text{CN})_5\text{NO}]^-$, фотометрируют с применением синне-зеленого светофильтра. Поглощение света избыточным $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_6$, не мешает, так как его максимум светопоглощения находится на достаточном расстоянии от максимума светопоглощения $[\text{Ni}(\text{CN})_5\text{NO}]^-$. Указанная цветная р-ция протекает в щел. среде и только при повышенной т-ре; чтобы достичь наибольшей интенсивности окраски, реакционную смесь следует нагревать в течение 20 мин. на кипящей водяной бане. Так как интенсивность окраски зависит также от щелочности р-ра, необходимо следить за постоянной конц-ией OH^- -ионов. Окраска устойчива в течение 7 час. при 0,25 н. NaOH и 3 часа при 0,01 н. NaOH. Калибровочный график, полученный по стандартным р-рам $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$, прямолинеен в пределах конц-ий 20—120 мг $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ в 100 мл р-ра. Ошибка определения $\pm 2,7\%$. Из неорганич. в-в определению мешает только гидроксиламин. Мешающее влияние NH_2OH устраняют понижением щелочности р-ра, 0,01 н. по NaOH; чувствительность метода, однако, при этом значительно понижается.

Karel Kámen

77306. Колориметрическое определение малых количеств фосфора в присутствии больших количеств ванадия. Горюшина В. Г., Бирюкова-Гайлис Е. Я., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 4, 402—403

При определении малых кол-в P в V_2O_5 0,2 г пробы растворяют при нагревании в 10 мл 2,5%-ного NH_4OH , добавляют 12 мл HNO_3 (1:1) и разбавляют водой до 50 мл. 5—10 мл полученного р-ра помещают в делительную воронку, прибавляют насыщ. р-р соли Мора для восстановления V(5+) до V(4+) (до синей окраски р-ра), 1 мл молибденового р-ра, хорошо встряхивают, выдерживают 3—5 мин., прибавляют 5 мл эфира и всгряхивают. Водн. слой отбрасывают, а эфирный слой помещают в пробирку (емк. 25—30 мл), прибавляют 12—15 капель 2%-ного р-ра SnCl_2 в HCl (1:1) и сравнивают образующуюся окраску со шкалой имитаторов, приготавливаемой из р-ров нитратов Cu и Co (Генерозов Б. А., Грамолина М. А., Заводск. лаборатория, 1951, 17, 1043). При определении P в металл. V анализируемый образец растворяют в HNO_3 (1:1), р-р упаривают досуха и остаток прокалывают при $\sim 500^\circ$ для обеспечения полного окисления P. При определении 4—10 μ P ошибка достигает до 25%.

А. Немодрук

77307. Быстрое колориметрическое определение фосфора в почвах с применением устойчивого сухого порошкообразного восстановителя. Эдсон (Rapid colorimetric estimation of soil phosphorus using a stable dry-powder reductant. Edson Seton

N.), *Chemist-Analyst*, 1957, 46, № 4, 105, 112 (англ.)

Описан колориметрич. метод определения Р в почвах в виде синей формы фосфорномолибденовой гетерополикислоты с применением в качестве восстановителя твердого *n*-метиламинофенолсульфата (метод) в смеси с бисульфитом и сульфитом Na. Пробу воздушно-сухой почвы обрабатывают экстрагирующим р-ром (5 г NaOH растворяют в 500 мл воды, добавляют 11 мл мед. CH_3COOH и разбавляют водой до 1 л) и фильтруют. К 2 мл фильтрата в колориметрич. пробирке прибавляют 4 капли р-ра молибдата аммония (37,6 г соли растворяют в 500 мл воды, добавляют 300 мл конц. H_2SO_4 , охлаждают, добавляют 4 мл конц. HNO_3 и разбавляют водой до 1 л), перемешивают, прибавляют 0,05–0,1 г восстановительного порошка (тщательно смешивают 277 г NaHSO_3 , 11 г Na_2SO_3 и 0,4 г метила), перемешивают до полного растворения порошка и через 5 мин. сравнивают интенсивности окрасок полученного и стандартного р-ров. Типовой р-р Р готовят растворением 0,09 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 2 л экстрагирующего р-ра; 2 мл полученного р-ра соответствуют 10 ч. Р на 1 млн. ч. почвы (или 50 фунтам на акр).

Р. Моторкина

77308. Разделение и идентификация кислот методом хроматографии на бумаге. III. Водорастворимые неорганические фосфаты. Митчелл (*Separation and identification of acids by paper chromatography. III. The water-soluble inorganic phosphates. Mitchell Lloyd C.*), *J. Assoc. Offic. Agric. Chemists*, 1957, 40, № 4, 1038–1050 (англ.)

Хроматографический метод разделения неорганич. линейных орто-, пиро-, триполи- и циклич. тримета- и тетраметафосфатов на бумаге ватман № 1 с подвижным р-рителем, состоящим из смеси $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, 7%-ного пиридина, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, 10%-ной HNO_3 и воды (25 + 10 + 50 + 10 мл + вода до объема 100 мл), применен для анализа 35 водорастворимых промышленных патентованных х. ч. и технич. продуктов с целью идентификации в них указанных фосфатов. Продолжительность проявления хроматограмм (по восходящему методу) 2–2,5 часа; t -ра 23–24°. Для открытия пятен хроматограммы опрыскивают спиртово-солянокислым р-ром молибдата аммония (1,0 г соли + 20 мл HCl + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ до объема 200 мл), сушат 10–12 час. и снова опрыскивают сначала с фронтального конца, а затем с тылового спиртово-аммиачным р-ром бензидина (0,4 г бензидина + 10–20 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 5 мл NH_4OH + 30 мл воды + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ до объема 200 мл). Величины R_f не приведены. Пятна фосфатов хорошо

разделяются при содержании каждого из фосфатов в первоначальном пятне ≤ 20 γ, за исключением ортофосфора, 90 γ которого могут быть еще полностью отделены от всех остальных фосфатов. Открываемый минимум для орто-, тримета- и тетраметафосфатов равен 1 γ, для пиро- и триполифосфатов 3 γ. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 992.

А. Горюнов

77309. Идентификация фосфатов натрия с помощью рентгеновской фокусирующей камеры. Корбридж, Троманс (*Identification of sodium phosphates with an X-ray focusing camera. Corbridge D. E. C., Tromans F. R.*), *Analyt. Chem.*, 1958, 30, № 6, 1101–1110 (англ.)

Представлены данные порошкограмм, полученных в фокусирующей камере Гинье для 60 фосфатов Na. Показаны преимущества камеры Гинье перед камерой Дебая — Шерера для идентификации и анализа этого класса соединений.

Л. Смирнов

77310. Метод определения растворимых фосфатов в морской воде с применением единственного раствора реактивов. Мерфи, Райли (*A single-solution method for the determination of soluble phosphates in sea water. Murphy J., Riley J. P.*), *J. Marine Biol. Assoc. U. K.*, 1958, 37, № 1, 9–14 (англ.)

Описан фотометрич. метод определения Р в морской воде по образованию синей формы фосфорномолибденовой гетерополикислоты с применением в качестве реактива единственного р-ра, содержащего молибдат аммония, аскорбиновую к-ту и H_2SO_4 . К 40 мл анализируемой воды прибавляют 8 мл смешанного реактива (смешивают 125 мл 5 н. H_2SO_4 , 37,5 мл 4%-ного водн. р-ра молибдата аммония, добавляют 75 мл 1,76%-ного водн. р-ра аскорбиновой к-ты и разбавляют водой до 250 мл), разбавляют водой до 50 мл и фотометрируют при 827 мμ через 24 часа (при 20°) или через 30 мин. (при 60°), используя в качестве р-ра сравнения воду. Закон Бера соблюдается до конц-ии PO_4^{3-} 500 γ/л. Окраска устойчива в течение 3 суток. Солевая ошибка $\leq 4\%$ для морской воды с конц-ией хлоридов $\leq 19,3\%$. Из всех элементов, образующих гетерополикислоты, определению мешает лишь As в больших кол-вах; влияние As при конц-иях, обычных для морской воды, ничтожно.

Р. Моторкина

77311. Улучшенный полярографический метод определения мышьяка. Оиси, Ито (*Oishi Shozo, Ito Tatsuo*), *Игаку то сайбуугаку, Med. and Biol.*, 1957, 45, № 3, 117–122 (японск.)

Описан полярографич. метод определения As в биологич. материалах. К 10 г (в случае крови или твердых в-в) или 50–100 мл (в случае жидких в-в) пробы в стакане емк. 500 мл прибавляют 10 мл H_2SO_4 и 1 каплю HNO_3 . По окончании процесса окисления смесь переливают в колбу Кьельдаля, добавляют HNO_3 , нагревают до появления белых паров SO_3 , охлаждают, прибавляют насыщ. р-р $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (для удаления NO), снова нагревают до появления белых паров SO_3 , охлаждают, разбавляют водой до определенного объема. К аликвотной порции полученного р-ра прибавляют 20 мл р-ра восстановителя, состоящего из 15 мл конц. HCl , 0,75 г твердого KI, 1 мл 40%-ного солянокислого р-ра SnCl_2 и 0,5 г чистого цинка, вводят 10 г цинка и выделяющийся AsH_3 поглощают р-ром HgCl_2 . Через 30 мин. к р-ру, содержащему As, добавляют 1 мл аммиачного р-ра $(\text{NH}_4\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (6,4 г препарата растворяют в 7 мл 10 н. NH_4OH и р-р разбавляют водой до 100 мл), нагревают на водяной бане (для осаждения Hg), упаривают до 2 мл и охлаждают. 1 мл этого р-ра помещают в ячейку и полярографируют от 0,3 до 1,1 в при непрерывном пропускании H_2 .

Ким Су Ен

77312. Определение мышьяка в катализаторах реформинга углеводородов методами нейтронной активации. Шипман, Милнер (*Determination of arsenic in hydrocarbon reforming catalysts by neutron activation. Shipman G. F., Milner O. I.*), *Analyt. Chem.*, 1958, 30, № 2, 210–212 (англ.)

Для определения As в отработанных Pt-Al-катализаторах при конц-иях As ≤ 1 мг/кг рекомендуется применять лишь радиоактивационный метод как обладающий необходимой чувствительностью к низким конц-иям As. Образцы (по 1 г каждый) исследуемого (ИО), стандартного (СО) и чистого, еще не употребленного катализатора (для определения конц-ии As) подвергают в течение 72 час. одновременному облучению в ядерном реакторе потоком нейтронов $\sim 10^{12}$ нейтрон/см² сек. Стандартный образец катализатора приготавливают пропиткой еще не употребленного катализатора мышьяком (50 γ). По окончании облучения образцы, помещенные в Ni-тигли, сплавляют в течение 1 часа при $500 \pm 25^\circ$ с Na_2O_2 , плавывыщелачивают водой, р-ры подкисляют серной к-той (1:1) до растворения выделившегося вначале $\text{Al}(\text{OH})_3$

и разбавляют до определенного объема. В аликвотные порции полученного р-ра эквивалентные по активности 10 000 отсчетов в 1 мин. (26-часовой As^{76}), вводят Аз-носитель, конц. H_2SO_4 и конц. HBr и отгоняют Аз в токе N_2 в цельностеклянной аппаратуре со шлифами, смазанными конц. H_2SO_4 . Образующийся $AsBr_3$ улавливают в разб. HCl . По окончании отгонки конц-ию HCl в дистилляте доводят до 7—8 н. и восстанавливают в нем $As(5+)$ до металла гипофосфитом аммония. Осадок Аз отфильтровывают на взвешенный пористый стеклянный диск (диам. 22 мм), тщательно промывают сначала водой, а затем спиртом, сушат в течение 15 мин. при 105° , охлаждают и взвешивают для определения хим. выхода носителя. В идентичных условиях измеряют активность осадков Аз через Al -поглотитель 66 мг/см^2 (для отфильтровывания мягкого β -излучения Au^{199} , дочернего продукта Pt^{199}). Вводят поправки на скорость счета (СС) натурального фона, на потерю СС из-за распада за время измерения СС CO , на хим. выход носителя и на потерю СС из-за различия в разрешающем времени, если СС ИО и CO сильно отличаются друг от друга. Результаты приводят к одинаковому весу образцов, исправляют СС у CO на содержащуюся в нем Аз и вычисляют конц-ию Аз в ИО, исходя из отношения между СС у ИО и CO . Общая ошибка метода составляет 10%.

А. Горюнов

77313. Бензольная экстракция йодистой сурьмы. Рейметт (Benzene extraction of antimony iodide. Ramette Richard W.), *Analyt. Chem.*, 1958, 30, № 6, 1158—1159 (англ.)

Бензол (I) почти колич. экстрагирует $Sb(3+)$ из серноислых вод. р-ров, содержащих J^- . Коэф. распределения (КР) в оптимальных условиях экстракции (конц-ия J^- в 5 М H_2SO_4 0,010 М) составляет ≈ 3000 . С дальнейшим повышением конц-ии J^- КР быстро понижается, что автор объясняет предположением об образовании аниона SbJ_4^- , не экстрагируемого I. Ранее высказанное утверждение, что SbJ_4^- экстрагируется (West P. W., Hamilton W. C., *Anal. chem.*, 1952, 24, 1025), таким образом, опровергается. УФ-спектры поглощения бензольного экстракта и р-ра SbJ_3 в I идентичны. На этом основании автор считает, что $Sb(3+)$ экстрагируется в вышеуказанных условиях в виде SbJ_3 . Реэкстракцию SbJ_3 осуществлять встраиванием бензольного р-ра с водой.

Н. П.

77314. Концентрирование следов висмута из растворов солей металлов путем частичного осаждения макрокомпонента в виде фосфата. Чуйко В. Т., Маменко А. У., Тодоров И. А., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 317—319

Выделение Вi из р-ров солей Cu , Mg и смеси солей Cu и Zn достигается осаждением части макрокомпонента в виде фосфата с применением фосфата Na в качестве осадителя. Вi захватывается выделяющимся осадком на 92—100%. Та же степень извлечения достигается и при соосаждении Вi путем введения заранее образованного фосфатного осадка в анализируемый р-р. По мнению авторов, описанный метод можно использовать для концентрирования Вi из р-ров солей других металлов, образующих малорастворимые фосфаты.

Н. Полянский

77315. Определение малых количеств висмута в форме рейнекеата висмута титриметрическим методом. Багбанлы, Гусейнов (Аз мигдар бисмутин рейнекеат шеклинде ани, сур'эгли һечми методла мигдари тейини. Багбанлы И. Л., Нусейнов И. Г.), *АзербССР Элмәр Акад. хәбәрләри. Физ.-техн. вә кимия элмләри сер.*, Изв. АН АзербССР. Сер. физ.-техн. и хим. н., 1958, № 1, 83—95 (азерб.; рез. русск.)

В кислой среде соль Рейнеке $NH_4Cr(SCN)_4(NH_3)_2 \cdot H_2O$ (I) количественно осаждаёт Вi в форме комплекса $Bi[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_3$ (II). Для определения Вi этот осадок растворяют в 2 н. HCl или в горячем 10%-ном р-ре $NaOH$ и освобождающийся SCN^- титруют р-ром KJO_3 или $AgNO_3$ (или определяют Cr). Анализируемый р-р, содержащий Вi, подкисляют азотной к-той с таким расчетом, чтобы после прибавления осадителя кислотность р-ра была 0,04—1,29 н., затем прибавляют свежеприготовленный 2,5-ный р-р I (1 мл на каждый мг Вi), р-р выдерживают на ледяной бане 15—20 мин. и фильтруют через воронку Гуча № 4. Для переноса кристаллов пользуются 1%-ным охлажд. р-ром I. Осадок промывают 2—3 раза охлажд. абс. спиртом или смесью C_2H_5OH с бензолом (1:1) и растворяют на воронке 10%-ным горячим р-ром $NaOH$. Воронку тщательно промывают горячей водой, фильтрат выдерживают 5—10 мин. на водяной бане, прибавляют 10 мл HCl (уд. в. 1,19), охлаждают под крапом, прибавляют 5—10 мл бензола и титруют SCN^- р-ром KJO_3 до полного обесцвечивания бензольного слоя. По 2-му варианту после растворения осадка II в 10%-ном р-ре $NaOH$ полученный р-р подкисляют уксусной к-той и титруют р-ром $AgNO_3$ по методу Фаянса с использованием азина в качестве адсорбционного индикатора. По 3-му варианту после растворения осадка II в полученном р-ре окисляют Cr^{+3} обычными окислителями и титруют йодометрически. Argentометрич. метод позволяет определить до 1,5 мг Вi, йодометрич. метод — до 1 мг Вi. По точности и скорости анализа лучшим является йодометрич. метод. Определению не мешают катионы I—III аналитич. групп, а также PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} .

Н. Чудинова

77316. Определение кислорода в ниобии. Хансен, Маллет (Determination of oxygen in niobium. Hansen W. R., Mallet M. W.), *Analyt. Chem.*, 1957, 29, № 12, 1868—1869 (англ.)

Для определения O_2 в ниобии методом диффузионной экстракции применен ранее описанный прибор для вакуум-плавления (РЖМет, 1957, 9783). Систему предварительно дегазируют при 2400° в течение 2 час. и после этого т-ру снижают сначала до 2000° , а затем до 1200° , отбирая в обоих случаях пробу для испытания чистоты. Анализируемый образец помещают в графитовый тигель при 1200° и т-ру вновь повышают до 2000° . Полная экстракция достигается за 30 мин. Выделяющиеся газы анализируют методом фракционного вымораживания. Средняя ошибка определения при конц-ии O_2 0,018—0,020% составляет $\pm 0,001\%$ при навеске 0,5 г и $\pm 0,0001\%$ при навеске 5 г.

Б. Анявар

77317. Определение микроколичеств кислорода, содержащегося в газе для синтеза аммиака. Ан Ли Тхэ, Дян Ки Сех, Хвахак ка хвахак конов, 1957, № 4, 199—205 (кор.)

Модифицирован ранее описанный (РЖХим, 1953, 13291; 1955, 49136) фотометрич. метод, основанный на р-ции $2Cu(NH_3)_4Cl_2 + 4NH_4OH + 4NH_4Cl + O_2 = 4Cu(NH_3)_4Cl_2 + 6H_2O$ (фотометрируют синий р-р комплекса $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$). По модифицированному методу можно определять до 0,000001% O_2 в анализируемом газе.

Ким Су Вэ

77318. Кулонометрическое титрование с использованием одно- и двухвалентной ртути. Определение сульфида. Пшибылович, Роджерс (Coulometric titrations with mercury (I) and (II). Determination of sulfide. Przybylowicz Edwin P., Rogers L. B.), *Analyt. Chem.*, 1958, 30, № 6, 1064—1069 (англ.)

Изучено кулонометрич. титрование (КТ) S^{2-} ртутью в предположении, что ввиду очень малой растворимости HgS КТ S^{2-} с помощью Hg^{2+} должно происхо-

с высокой точностью и чувствительностью. Для КТ использовали золотые амальгамированные электроды. Для нагревания титруемого р-ра внутри ячейки помещали нагреватель на 180 Вт. КТ проводили в токе N_2 при 80° и силе тока 1,096—20 мА. При больших значениях силы тока возникает ошибка на счет плоской потенциометрич. кривой. При определении 1,114—0,0606 мг S^{2-} в 100 мл р-ра ошибка колеблется от -1,52 до -3,66. Заниженные результаты, по мнению авторов, обусловлены присутствием ионов SO_3^{2-} , образующихся при окислении S^{2-} ; эти ионы SO_3^{2-} не определяются при КТ, но определяются совместно с S^{2-} при установке титров р-ров. Обсуждается вопрос о влиянии на ход КТ образующихся в процессе КТ соединений, типа электрода (Hg- и амальгамированный электроды), предварительной обработки электродов (катодная или анодная поляризация генераторного и индикаторного электродов), температуры перемешивания.

В. Миркин
77319. Определение сульфатных ионов методом прямого титрования азотнокислым свинцом с дитизоном в качестве индикатора. Нечипоренко Г. Н., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 3, 359—361. Предварительно производят приближенное определение SO_4^{2-} в пробах ориентировочным титрованием 0,025 н. р-ром $Pb(NO_3)_2$. Затем к аликвотной порции анализируемого р-ра добавляют в определенном соотношении ацетон и 0,1 н. HCl, 10 капель насыщ. ацетонного р-ра дитизона и титруют р-ром $Pb(NO_3)_2$ соответствующей конц-ии до перехода ярко-зеленой окраски р-ра в красную. Определены допустимые конц-ии (в мг/л) посторонних ионов: Cu (до 2), Co (до 5), Zn (до 20), Ni (до 40), Fe^{3+} (до 100), Mn (до 2000), Hg и Ag (до 0,1). При содержании Cl^- , превышающем содержание SO_4^{2-} в ≤ 7 раз, ошибка определения 0,5—50 мг SO_4^{2-} составляет 1—2%. Ca^{2+} при содержании его в кол-ве, составляющем $\sim 1/3$ содержания SO_4^{2-} , удаляют катионированием. Метод применен для анализа природных вод (анализируемую воду предварительно нейтрализуют 0,5 н. р-ром HNO_3 по дитизону).

Р. Моторкина
77320. Спектрофотометрическое определение малых количеств сульфат-ионов. I. Применение твердого хромата бария или солинокислого раствора хромата бария. II. Применение суспензии хромата бария в кислом растворе. III. Новый спектрофотометрический метод определения малых количеств сульфат-ионов (0,02—5 ч. на 1 млн.). Ивасаки, Уцуми, Хагино, Тарутани, Одзава (Iwasaki Iwaji, Utsumi Satori, Hagino Ken, Tarutani Toshikazu, Ozawa Takejirô), Нихон какаку дзасси, Nippon Kagaku zasshi. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1958, 79, № 1, 32—38, 38—44, 44—50 (японск.).

I. При определении SO_4^{2-} с использованием твердого $BaCrO_4$ к 5 мл анализируемого р-ра прибавляют 0,5 мл буферного р-ра с pH с 6,5 (90 мл 1 М CH_3COONH_4 и 10 мл 1 М CH_3COOH), вводят 60 мг твердого $BaCrO_4$, перемешивают в течение 3 мин., центрифугируют в течение 2 мин. и центрифугат фильтруют через стеклянный фильтр. К полученному фильтрату прибавляют 1 мл р-ра дифенилкарбазида и 0,2 мл 6 н. HCl, выдерживают 5 мин. и спектрофотометрируют при 545 мμ. Описанный метод применим для определения SO_4^{2-} в интервале конц-ий 0,2—12 ч. на 1 млн.; при конц-ии $SO_4^{2-} > 12$ ч. на 1 млн. он непригоден. При определении SO_4^{2-} применением солинокислого р-ра $BaCrO_4$ к 5 мл анализируемого р-ра прибавляют 0,5 мл солинокислого р-ра $BaCrO_4$, выдерживают 2—3 мин., добавляют 0,5 мл 6 н. NH_4OH , содержащего Ca^{2+} (1 мг/мл Ca), перемешивают, прибав-

ляют 5 мл CH_3OH и выдерживают 10 мин., центрифугируют и центрифугат фильтруют через стеклянный фильтр. К полученному фильтрату прибавляют 1 мл р-ра дифенилкарбазида и 0,7 мл 6 н. HCl, выдерживают 5 мин. и спектрофотометрируют. Этот метод позволяет определять SO_4^{2-} при более высоких конц-иях (5—20 ч. на 1 млн.).

II. При определении SO_4^{2-} с использованием суспензии $BaCrO_4$ к 5 мл анализируемого р-ра прибавляют 2 мл суспензии $BaCrO_4$ (2,5 г $BaCrO_4$ в 200 мл р-ра, 0,5 н. по CH_3COOH и 0,01 н. по HCl) и 0,5 мл NH_4OH , содержащего Ca^{2+} , вводят 5 мл C_2H_5OH и перемешивают. При конц-ии SO_4^{2-} 200—100 ч. на 1 млн. р-р центрифугируют, выдерживают 10 мин. и спектрофотометрируют при 370 мμ. При конц-ии SO_4^{2-} 0,3—20 ч. на 1 млн. р-р центрифугируют, центрифугат фильтруют через стеклянный фильтр, прибавляют р-р дифенилкарбазида и HCl, выдерживают 5 мин. и спектрофотометрируют при 545 мμ. При конц-ии SO_4^{2-} 100—500 ч. на 1 млн. применяют суспензию $BaCrO_4$ с большей конц-ией HCl (2,5 г $BaCrO_4$ в 200 мл р-ра, 0,3 н. по CH_3COOH и 0,12 н. по HCl) и спектрофотометрируют при 420 мμ.

III. Установлено, что растворимость осадка $BaCrO_4$ при определенных условиях pH и конц-ии C_2H_5OH резко уменьшается с увеличением конц-ии SO_4^{2-} вследствие покрытия поверхности твердого $BaCrO_4$ частицами $BaSO_4$. Это явление использовано для определения малых кол-в SO_4^{2-} . К 10 мл анализируемого р-ра прибавляют 0,5 мл буферного р-ра с pH 3,6 (92,5 мл 20 М CH_3COOH + 7,5 мл 2 М CH_3COONa) и 3 мл C_2H_5OH (при этом pH р-ра становится 3,9), устанавливают определенную т-ру, напр. 20°, вводят определенное кол-во твердого $BaCrO_4$ (5 мг), перемешивают в течение 3 мин., центрифугируют и фильтруют. К фильтрату прибавляют 1 мл р-ра дифенилкарбазида и 0,2 мл 6 н. HCl и спектрофотометрируют. При конц-ии SO_4^{2-} 0,02—1 ч. 1 млн. анализ производят при pH 4,4 без добавления C_2H_5OH . Твердый $BaCrO_4$ получают добавлением $BaCl_2$ к р-ру K_2CrO_4 в присутствии CH_3COOH .

Ли Мен-юн

77321. Колориметрическое определение сульфат-ионов с применением окрашенных комплексов циркония или тория. Бабко Н. К., Маркова Л. В., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 5, 524—528.

Описаны методы определения SO_4^{2-} , основанные на взаимодействии SO_4^{2-} с окрашенным Zr-комплексом кислотного хромового синего К (I), с ализарином Zr и с ализарином Th. Водн. 10^{-4} М р-р I при pH 2 окрашен в розовый цвет, а его комплекс с Zr — в фиолетовый. В присутствии SO_4^{2-} фиолетовая окраска р-ра за счет освобождения молекулы I комплекса переходит в розовую; введение 20—40% ацетона увеличивает чувствительность р-ции до 2 γ SO_4^{2-} в 5 мл. Для оценки окрасок пользуются стандартной шкалой; сравнение окрасок производят через 3—5 мин. При использовании ализарина Zr оптич. плотность окрашенных р-ров измеряют на ФЭК-М с зеленым светофильтром (520—530 мμ) в 2-см кювете при pH 1,2—3,3 через 30 мин. после приготовления р-ров. Можно также ализарин (II), освобождающийся при взаимодействии SO_4^{2-} с ализарином Th или Zr, экстрагировать с помощью CCl_4 или диэтилового эфира и определять SO_4^{2-} по кол-ву II, перешедшего в органич. фазу. Чувствительность р-ции повышается при реакс-трагировании II р-ром NaOH. Шел. р-ры II фотометрируют с соответствующим светофильтром (496—533 мμ). Чувствительность р-ции 5 γ SO_4^{2-} в 5 мл. Приведены подробные методики для всех вариантов определения SO_4^{2-} . 1-й вариант с I применен для определения SO_4^{2-} в водопроводной воде.

Т. Леви

77322. Определение сульфат-иона кондуктометрическим титрованием. Пасовская Г. В., Лабор. дело, 1958, № 3, 30—33

Разработан метод кондуктометрич. титрования SO_4^{2-} , основанный на р-ции образования малорастворимого осадка BaSO_4 . Для предотвращения образования перенасыщ. р-ра и медленной кристаллизации осадка предложено прибавлять к титруемому р-ру «старый осадок» BaSO_4 . Для снижения способности Ba^{2+} адсорбироваться на поверхности осадка к р-ру добавляют метиловый фиолетовый (I), который лучше сорбируется на осадке BaSO_4 , чем Ba^{2+} . При определении титра Na_2SO_4 в ячейку для кондуктометрич. титрования наливают 50 мл воды, вводят 150 мг BaSO_4 и 0,5 мл насыщ. р-ра I, перемешивают, добавляют 0,5 мл стандартного р-ра BaCl_2 , разбавляют водой до 100 мл и кондуктометрически титруют р-ром Na_2SO_4 (Торопов А. П., Тр. Среднеаз. ун-та, 1951, вып. 28, 61). При определении SO_4^{2-} в природных водах в ячейку вводят 50 мл анализируемой воды, твердый BaSO_4 , 0,5 мл насыщ. р-ра I и 0,5 стандартного р-ра BaCl_2 , разбавляют до 100 мл и титруют р-ром Na_2SO_4 . Метод применим при $\leq 12 \text{ мг/л } \text{SO}_4^{2-}$. Ионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe , Cl^- , NO_3^- и небольшое кол-во SiO_3^{2-} не мешают. Для удаления HCO_3^- и CO_3^{2-} анализируемый р-р нейтрализуют соляной к-той по метиловому оранжевому. При 0,05—0,4 г/л SO_4^{2-} ошибка определения SO_4^{2-} 0,8—1,92%. Т. Леви

77323. Интерпретация некоторых аномалий при определении сульфат-ионов косвенным пламенно-фотометрическим методом. Бурриель-Мартин. Рамирес-Муñoz, Рексач-де-Лисардуй (Interpretación de algunas anomalías en la determinación de iones sulfato por fotometría de llama indirecta. Burriel Martí F., Ramirez Muñoz J., Rexach M. de Lizarduy M. L.), Rev. cienc. apl., 1958, 12, 16—25 (исп.)

Обсуждается косвенный метод определения SO_4^{2-} , основанный на фотометрировании Ba и Sr, остающихся в р-ре после осаждения SO_4^{2-} . Исследовано влияние конц-ий ионов, адсорбции и присутствия посторонних солей на осаждение SO_4^{2-} при добавлении избытка Ba^{2+} или Sr^{2+} к анализируемым пробам. Ошибки анализа, возникающие в результате влияния указанных факторов, можно избежать применением эксперим. кривых, построенных по р-рам, содержащим известные кол-ва SO_4^{2-} . Рекомендуется также применение метода добавок. Эксперимен. данные, полученные этим методом, тем ближе к теоретическим, чем более прямолинейны отрезки калибровочного графика, в пределах которых сделаны добавки. Е. Ш.

77324. Восстановление четырехвалентного теллура на ртутном электроде в щелочном цианистом растворе. Быков И. Е., Горшкова Л. С., Изв. Сибирск. отд. АН СССР, 1958, № 4, 62—66

Установлено, что $\text{Te}(4+)$ в щел. цианистом р-ре (ЩЦР) образует одну четко выраженную полярографич. волну (ПВ) с крутым подъемом и длинными горизонтальными участками. Величина $E_{1/2}$ Те не зависит от присутствия KCN в р-ре. В присутствии многократного избытка Cu^{2+} , если Cu^{2+} полностью связан в цианидный комплекс, ПВ Те не изменяет ни своей высоты, ни формы. В результате изучения зависимости ПВ Те от различных факторов для полярографич. определения Те рекомендован электролит, имеющий состав: 0,65 М KCN, 0,25 М NaOH, 0,2 М Na_2SO_3 и 0,01—0,05% желатины. O_2 из р-ра удаляют пропусканием H_2 (в этом случае присутствие Na_2SO_3 в ЩЦР не является обязательным). $E_{1/2}$ для Те в указанном электролите равен $-1,20 \text{ в}$. Прямая пропорциональность между диффузионным током и

конц-ией Те сохраняется при содержании 0,2—40 мг Те в 25 мл ЩЦР. При уменьшении кол-ва Те до $\leq 0,1 \text{ мг}$ в 25 мл $E_{1/2}$ все более смещается в сторону отрицательных значений потенциала, и, наконец, диффузионный ток сливается с конечными подъемом полярограммы. Исчезновение ПВ Те обусловлено, по мнению авторов, адсорбционными свойствами поверхности Hg-капли и присутствием в ЩЦР поверхностно-активного в-ва — желатины. В отсутствие желатины смещения $E_{1/2}$ Те при уменьшении его конц-ии не происходит, что позволяет определять малые кол-ва Те ($\leq 0,1 \text{ мг}$ в 25 мл) по высоте максимума, которая прямо пропорциональна конц-ии Те. А. Немодур

77325. Влияние изменения напряжения на фотометрическое титрование фторидов нитратом тория. Мавродинян, Гвиртсман (Effect of voltage variation on the photometric titration of fluorides with thorium nitrate. Mavrodineanu R., Gwirtsman J.), Contribs Boyce Thompson Inst., 1958, 19, № 3, 289—290 (англ.)

Фотометрическое титрование фторидов нитратом Th с применением ранее описанного метода (РЖХим, 1956, 16423) выполнено при различных напряжениях: 90, 100, 110, 120 и 130 в. Установлено, что расход 0,001 н. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ на титрование фторида понижается на 2—6% с повышением напряжения на 10 в. Еще сильнее влияет напряжение на результаты определения F-титрованием 0,01 н. р-ром $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. В этом случае титрование необходимо проводить с применением стабилизатора, если напряжение сети колеблется более чем на 5%. При меньших колебаниях напряжения титрование 0,001 н. р-ром $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ можно выполнять без применения стабилизатора. Н. Полянский

77326. Применение объемно-весового метода для меркурометрического определения хлор-иона. Евдокимов В. В., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 9, 201—203

Изучена точность меркурометрич. определения Cl- (РЖХим, 1956, 47227) в чистом р-ре NaCl. Определяемый минимум при титровании 0,05 н. р-ром $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ с прибавлением 1 капли р-ра индикатора дифенилкарбазона перед достижением точки эквивалентности составляет $5 \cdot 10^{-5} \text{ г Cl}^-$. Средняя квадратичная ошибка при титровании 1 мл р-ра, содержащего 0,001666 г Cl-, равна 0,1%, а при титровании того же р-ра, разбавленного в 10 раз, равна 0,56%. Средняя квадратичная ошибка при титровании 1 мл р-ра, содержащего 0,098 мг Cl-, составляет 1,2%, а при титровании 0,5 мл этого же р-ра 2,04%. Н. Турквич

77327. Быстрое определение хлор-иона в электролитном растворе сульфата цинка. Кодзима (Kojima Masuo), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 5, 309—311 (японск.)

К 40 мл анализируемого р-ра прибавляют 5 мл 1 н. AgNO_3 , центрифугируют и осадок растворяют в небольшом кол-ве разб. NH_4OH . Полученный р-р после добавления 20 мл воды пропускают через колонку (диам. 0,9 и высота 10 см), заполненную смолой, амберлит IR-120 в NH_4 -форме (80—60 меш.), и колонку промывают 20 мл воды (для полного вымывания Cl-). Фильтрат упаривают до 20 мл, прибавляют 1 каплю р-ра фенолфталеина, 5 мл 10%-ного аммиачного р-ра CH_3COOH , 2 капли 5%-ного K_2CrO_4 и титруют 0,05 М р-ром AgNO_3 . Ким Су Ен

77328. Открытие ионов йода и брома в смеси J-, Br- и Cl- методом внутреннего электролиза. Липчинский (Открытие на йодни и бромни йони в смес от J-, Br- и Cl- по метода за вътрешни електролиза. Липчински А. А.), Годипник Хим-технол. ин-т, 1956(1957), № 1, 309, 318 (болг.; русск., нем.)

Описан метод открытия J^- и Br^- в смесях Cl^- , Br^- и J^- , основанный на внутреннем электролизе с окислением анионов до свободных J_2 , Br_2 и Cl_2 на индифферентном электроде. Применяемая аппаратура сходна с описанной ранее (РЖХим, 1957, 4678, 77345; 1958, 17545, 24690). К 2 мл анализируемого р-ра прибавляют 1–2 капли конц. р-ра крахмала и ~0,5 г твердого KCl . В р-р погружают коллоидную гильзу с PbO_2 и разб. H_2SO_4 и проволоочный Pt -анод соединенный с PbO_2 коксовым электродом. Гильзу и Pt -анод вынимают из р-ра и, если р-р не окрашен в синий цвет, то их вновь погружают в этот р-р на 2–2,5 мин. и вновь вынимают; при вторичном отсутствии синей окраски р-ра считают доказанным отсутствие J^- . В присутствии Br^- окраска р-ра в описанных условиях становится желтой. В присутствии J^- для открытия Br^- электролиз следует вести без перерыва (рекомендуется употреблять свежую пробу и удалить J^- предварительным кипячением с NO_2^- в кислой среде). Открываемый минимум для J^- составляет $5 \cdot 10^{-5}$ г при предельном разбавлении 1:100 000 и соотношении $J^-:Br^- = 1:10\ 000$ и $J^-:Cl^- = 1:30\ 000$; для Br^- открываемый минимум равен $5 \cdot 10^{-4}$ при предельном разбавлении 1:40 000 и соотношении $Br^-:Cl^- = 1:3000$.

Т. Леви
77329. Амперометрическое определение йодидов и хлоридов при их совместном присутствии. Нейланд, Эггелс (Amperometrische bepaling van iodide en chloride naast elkaar. Nijland Meij. M. M., Eggels P. J. H.), Chem. weekbl., 1958, 54, № 22, 289–291 (гол.; рез. англ.)

Описан амперометрич. метод раздельного определения J^- и Cl^- в одной пробе, основанный на том что в процессе титрования сначала осаждаются менее растворимые AgJ , а затем $AgCl$. К анализируемому р-ру, содержащему 200–800 γ J^- и от 0,25 до 20-кратного избытка Cl^- , прибавляют 10 мл 0,04 н. KNO_3 , 1 мл 1%-ного р-ра желатин и воду до 100 мл, охлаждают до $\sim 4^\circ$ и титруют 0,01–0,001 н. р-ром $AgNO_3$. Максим. ошибка анализа $\pm 5\%$. Перемешивание р-ра в процессе титрования осуществляют покрытым серебром Pt -электродом, соединенным с насыщ. $HgCl_2$ -электродом.

Н. Туркевич
77330. Ультрамикрооткрытие йода в неорганических и органических соединениях. Фейгл, Юнгрейс (Ultramicro detection of iodine in inorganic and organic compounds. Feigl F., Jungreis E.), Z. analyt. Chem., 1958, 161, № 2, 87–92 (англ.; рез. нем.)

Описан новый метод открытия J , основанный на каталитич. ускорении ионами J^- окислительно-восстановительной р-ции между хлорамином Т (I) и ацетатом N,N' -тетраметилдиминодифенилметана (II), которая протекает с образованием хиноидного соединения, окрашенного в синий цвет. При капельном варианте метода к 1 капле анализируемого р-ра на капельной пластинке прибавляют 1 каплю насыщ. р-ра II в 1 н. CH_3COOH и 1 каплю 0,015%-ного водн. р-ра I. Чувствительность открытия 0,0004 γ J ; предельное разбавление 1:125 000 000. При пробирочном варианте метода к 10 мл анализируемого р-ра в колориметрич. пробирке прибавляют 1 каплю 0,4%-ного водн. р-ра I и 1 каплю того же р-ра II и перемешивают. Чувствительность открытия в этом случае 0,0004 γ J ; предельное разбавление 1:25 000 000 000. Открытие J возможно в присутствии < 500 γ Br . Описанный метод предложен для открытия J в питьевой, минер. и морской воде, а также в различных органич. соединениях. Р. М. 77331. Полярографическое определение йода. Пшибыльский (Polarograficzne oznaczanie jodu. Przybylski Zbigniew), Nafta (Polska), 1958, 14, № 3, 73–75 (польск.)

Для определения J^- предложен полярографич. метод, включающий предварительное окисление J^- до JO_3^- и восстановление последнего до J^- по р-ции $JO_3^- + 6e + 6H^+ = J^- + 3H_2O$. К 10 мл анализируемого р-ра прибавляют 0,5 н. $NaOH$ до цел. р-ции, вводят 1 мл 0,2 н. $NaBrO$ в 0,5 н. $NaOH$ и по каплям вливают 10 мл 0,5 н. Na_2SO_3 в 0,5 н. $NaOH$. Смесь разбавляют водой до 25 мл, выдерживают 30 мин., отбирают 10 мл р-ра, продувают в течение 10 мин. азотом и полярографируют от 0,9 до $-1,5$ в. Калибровочный график прямолинейен при ≤ 40 мг/л J^- (при 12,7 25,4 и 38,1 мг/л J высота волны 24, 48 и 71 мм соответственно). Присутствие 35 г/л Cl^- , 960 мг/л Br^- , 6 г/л Ca^{2+} , 2 г/л Mg^{2+} , 0,5 г/л Al^{3+} и 0,1 г/л Fe^{3+} не мешает. Метод пригоден для определения $\geq 0,2$ мг/л J^- в водн. р-рах и может быть использован для анализа лечебных, минер. и других вод. Расхождение результатов этого метода с данными метода Винклера 1–5%.

Т. Леви
77332. Амперометрический метод определения концентрации озона в газовом потоке. Касаткин Э. В., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 4, 407–409

Описан метод, основанный на полярографич. определении O_3 в кислых р-рах при электрохим. восстановлении. Применяемый прибор состоит из стеклянной ячейки с вращающимся Pt -микроэлектродом, электрода сравнения (PbO_2 в 1 М H_2SO_4), потенциал которого не меняется в присутствии O_3 , сухого элемента ЗС-Л-30 и самопишущего потенциометра ЭПП-09. Скорость вращения электрода 2000 об/мин. Для калибровки смесь O_3 и O_2 анализируют йодометрически в поглотителе (0,5 н. KJ + 1,15 г/л $Na_2B_4O_7$ + 11,6 г/л H_2BO_3); выделяющийся йод оттитровывают 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ в кислой среде. Между предельным током и конц-ией O_3 наблюдается линейная зависимость с точностью 2–3%. Чувствительность анализатора в интервале конц-ий O_3 0–26 и 0–3% составляет 0,3 и 0,05% соответственно.

Б. Анвар
77333. Трийодоплюмбоат калия как индикатор для воды. Глөкнер (Kaliumbleijodid als Indikator für Wasser. Glöckner Wolfgang E.), Prax. Naturwiss., 1958, A7, № 4, Chemie, 25–26 (нем.)

Установлена возможность применения $K[PbJ_3]$ (I) в качестве индикатора для определения воды. Для приготовления I смешивают р-ры $Pb(NO_3)_2$ и KJ в стехиометрич. кол-вах, выделившийся осадок PbJ_3 отфильтровывают, промывают, высушивают и растворяют в р-ре KJ ; через некоторое время выделяются кристаллы, которые отсасывают, растворяют в ацетоне и полученный р-р снова фильтруют. После прибавления диэтилового эфира из р-ра выделяется чистый I, который отфильтровывают и высушивают. Сухой препарат растворяют в ацетоне, полученным р-ром пропитывают полоски фильтровальной бумаги и высушивают над P_2O_5 . В присутствии следов влаги светло-желтая окраска такой бумаги переходит в интенсивную темно-желтую вследствие разложения I с выделением PbJ_2 .

А. Немодрук
77334. Определение воды в жидком фтористом водороде. Николаев Н. С., Аленичкова И. Ф., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 4, 418–419

Разработан метод определения воды в жидком HF (расходуемом для питания электролитных ванн-генераторов F_2), основанный на титровании ее реактивом Фишера (РФ). Для фиксирования навески HF применяют KHF_2 (колич. отношение между KHF_2 и фиксированным HF равно 8:1). Фиксированную навеску помещают в CH_3OH и прибавляют РФ, избыток которого затем оттитровывают обратнo р-ром CH_3OH с за-

данным кол-вом воды. Конечную точку титрования определяют электрометрически в сосуде из тефлона, закрытом крышкой, которая снабжена мешалкой и Pt-электродами с наложенной а.д.с. Силу тока в цепи устанавливают в пределах 0,07—0,12 ма. При обратном титровании избытка РФ сила тока проходит через минимум, соответствующий концу титрования. При содержании воды в HF до 1% ошибка определения составляет ~5%.

77335. Определение воды во фреоне 12. Сумита, Асахино (Sumita Yoshio, Asahino Yoshio), Хитати хёрон, Hitachi-hyoron, Mag. Electric and Mech. Engrs, 1957, 39, № 10, 1139—1144 (японск.)

Изучена возможность определения воды во фреоне-12 по методу поглощения фосфорным ангидридом и с помощью реактива Фишера. Установлено, что по методу поглощения с P_2O_5 вода определяется с ошибкой 2 ч. на 1 млн. Способ отбора средних проб оказывает большое влияние на результаты определения воды во фреоне-12 и, кроме того, метод с P_2O_5 требует много времени для анализа. Метод, основанный на применении реактива Фишера, значительно быстрее метода с P_2O_5 и является удобным для определения воды во фреоне-12.

77336. Анализ титано-железных руд. Цой Сам Ер, Ким Най Су, Хахак ка хахак коноп, 1957, № 4, 191—198 (кор.)

С целью разработки удовлетворительного метода анализа титано-железных руд изучены условия фракционного окисления $Ti^{(3+)}$ и $Fe^{(2+)}$ при пропускании воздуха через р-р, содержащий Ti^{3+} и Fe^{2+} . Установлено, что фракционное окисление Ti воздухом происходит хорошо при 50—60° в 5%-ном серноуксильном р-ре. В этих условиях присутствие Mn , Zn и Ni не оказывает влияния на результаты определения Ti и Fe . Приведены данные о хим. составе титано-железных руд Корея.

77337. О некоторых радиометрических методах определения урана и тория в минералах. Проспери, Шуги (Su alcuni metodi radiometrici per la determinazione di uranio e torio nei minerali. Prosperi Daniele, Sciuti Sebastiano), Ricerca scient., 1958, 28, № 2, 345—361 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Обсуждены преимущества и недостатки существующих радиометрич. методов определения U и Th в рудах и минералах. Предложен новый метод оценки содержания U и Th по отдельности, пригодный даже в тех случаях, когда результаты измерений активности являются сходными и U находится в состоянии равновесия. Предложенный метод включает 3 одновременных измерения, при одном из которых измеряют β -активность, а при двух других γ -активность при двух различных энергетич. уровнях. Содержание U , Th и соотношение между содержанием радиоактивных и остальных элементов в пробе определяют решением системы из трех линейных ур-ний. Описан прибор и приведены ур-ния, применяемые для расчета в отсутствие равновесия и при равновесном состоянии U . Описан способ введения поправки на самопоглощение γ - и β -лучей. Приведены эксперим. результаты, полученные при проверке « γ - γ -метода» на пробах, полученных из Бюро стандартов США и одной из французских лабораторий и содержащих до 0,05% U ; ошибка метода составляет 5—6%. Применяющийся при этом методе прибор пригоден для анализа проб, содержащих $> 0,020\%$ U , и дает возможность производить идентификацию U и Th при соотношении $U:Th \geq 0,03$ даже в неравновесных минералах. Т. Л.

77338. Применение потенциометрического метода для титриметрического определения процентного

содержания железа в железных рудах и содержания марганца в ферромарганце и силикомарганце. Живанович (Primenjena potencijometriške metode kod volumetriških odredjivanja (hemisko-analytičke titracije) procenta gvoždja u rudama gvoždja i procenta mangana u ferromanganu i silikomanganu. Zivanović Dušan), Tehnika, 1958, 13, № 2, Hem. ind., 12, № 2, 22—26 (сербо-хорв.; рез. нем.)

При определении Fe 0,5 г анализируемой породы растворяют в смеси 30 мл HCl (1:1), 30 мл HNO_3 (1:1) и 15 мл H_2SO_4 (1:1), выпаривают до появления паров SO_3 , разбавляют водой и фильтруют. Нерастворимый остаток с фильтром сжигают, выпаривают досуха с 1 мл 40%-ной HF и 1—2 каплями конц. H_2SO_4 и сплавляют с $K_2S_2O_7$. Плав растворяют в разб. H_2SO_4 и р-р объединяют с первоначальным фильтратом. Полученный р-р (р-р А) упаривают до ~100 мл, нагревают с 5 мл конц. HCl до кипения и прибавляют р-р $SnCl_2$ в небольшом избытке (1—2 капли) для восстановления Fe^{3+} , 100—200 мл воды, 10 мл р-ра $HgCl_2$, 50 мл смеси H_2SO_4 с H_3PO_4 (смешивают 150 мл H_2SO_4 , 100 мл H_3PO_4 и 750 мл воды), 12 капель 1%-ного р-ра дифениламина в конц. H_2SO_4 и титруют потенциометрически 0,1 н. р-ром $K_2Cr_2O_7$. При определении Mn анализ начинают, как при определении до получения р-ра А, который затем разбавляют водой до 250 мл. К 25 мл полученного р-ра прибавляют ≥ 35 г твердого $Na_2P_2O_7 \cdot H_2O$, воду до ~300 мл, устанавливают рН с помощью H_2SO_4 (1:5) на уровне 6—6,5 и титруют 0,02 н. р-ром $KMnO_4$. Оба метода дают воспроизводимые результаты.

77339. Быстрые методы анализа металлов в минерального сырья. V. Полярографическое определение меди и висмута в минеральном сырье и железе. Долежал, Новак (Rychlé metody v analýze kovů a nerostných surovin. V. Polarografické stanovení mědi a vizmutu v nerostných surovinách a v železe. Doležal Jan, Novák Josef), Chem. listy, 1958, 52, № 1, 36—39 (чешск.)

Медь в присутствии Fe^{3+} можно определять после восстановления Fe^{3+} фосфорноватистой к-той. Восстановление Fe^{3+} в среде 8 М HCl даже при низких конц-ях Fe^{3+} происходит очень медленно, а в среде 2 М HCl протекает значительно быстрее даже при более высоких конц-ях Fe^{3+} . В присутствии 10^{-4} М $Hg(NO_3)_2$ Fe^{3+} в 0,5 М $FeCl_3$ восстанавливается при 3-минутном кипячении р-ра. По 2-й волне Cu ($Cu^{+} \rightarrow Cu$), полученной отдельно после восстановления в среде 2 М HCl и 0,1 М NaH_2PO_2 , можно определять $5 \cdot 10^{-4}$ М Cu в присутствии 10 000-кратного кол-ва Fe . Одновременно можно определять также Bi и Pb , если их конц-ии приблизительно одинаковы с конц-ией Cu . Определению Cu мешают Mo и Ti , но не As . Описанный метод применен для определения Cu в рудах. 1,5 г тонкоизмельченной пробы растворяют в 5 мл конц. HCl и 1 мл конц. HNO_3 , 2 раза выпаривают с 2 мл конц. HCl , нагревают в течение 10 мин. с 20 мл воды и 2 мл конц. HCl на водяной бане, охлаждают и р-р вместе с осадком разбавляют водой до 100 мл. 2 аликвотные порции (по 10 мл) полученного р-ра помещают в мерные колбы емк. 25 мл и в одну из них прибавляют эталонную добавку Cu . Затем в обе колбы прибавляют по 5 мл 10 н. HCl , 3 мл 5 М NaH_2PO_2 и 0,1 мл 0,1 н. $Hg(NO_3)_2$, кипятят 3 мин. до обесцвечивания р-ра, охлаждают, прибавляют по 2,5 мл 1%-ного р-ра желатин, разбавляют водой до метки и после барботирования азотом полиграфируют. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 57166.

77340. Применение бесстружкового метода для исследования неоднородности сплавов. Таганов Н. А.,

Лехвицкая А. П., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 2, 240—243

Бесстружковым методом анализа установлено, что Mn распределен в сером чугуна (0,2% Mn) однородно по глубине, а Ti в сером чугуна (0,40% Ti) и Al-сплавов — неоднородно как по глубине, так и по поверхности. Для бесстружкового растворения анализируемых образцов использовали 1 каплю HNO_3 (1:1) и 1 каплю конц. HCl ; действие р-рителей на образцы ограничено поверхностью растворения, обусловленной величиной парафиновой лунки диам. 8—10 мм. Кол-во р-ва, попадающего в р-р вместе с отделившимися в виде осадка карбидами, составляет ~ 0,01 г. Н. Т.

77341. Контроль газонасыщенности в расплавах на медной основе. Карцева А. М., Вихорева Т. А., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 4, 410—413

С целью сравнительной оценки содержания газов в расплавах на основе Cu и определения пригодности этих расплавов для заливки применен метод, основанный на определении миним. разрежения (Р), необходимого для появления первого пузырька растворенного газа. Допустимое содержание газа характеризуется величиной Р, при которой не получают брака литья. Применяемый прибор состоит из корпуса, помещенного в электрич. печи, крышки со смотровым окном, Hg-манометра и форвакуумного насоса. Для удаления растворенных газов расплав продувают H_2 и N_2 . Качество металла проверяют по его механич. свойствам и уд. весу. Допустимая величина Р для сплавов БрОЦ10-2 и БрОЦСН3-7-5-1 составляет 45 и 20 мм рт. ст. соответственно.

Б. Анвар

77342. Ускоренный анализ латуней. Голдберг (Time savers in brass analysis. Goldberg C.), Foundry, 1957, 85, № 8, 102—104 (англ.)

Описаны методики ускоренного определения Cu, Ni, Fe, Pb, P, Sn, Sb, Al и S в латунях. Резюме автора

77343. Радиохимический анализ кремния. Джеймс, Ричардс (Radiochemical analysis of silicon. James J. A., Richards D. H.), J. Electron. and Control, 1957, 3, № 5, 500—506 (англ.)

Приведены результаты радиоактивационного анализа двух образцов монокристаллич. кремния высокой чистоты на присутствие субмикrogramмных кол-в Cu, Sb, Ta, W, Bi, Co, Zn, Fe, Mn, Mo, Au, Na и K. Активирование образцов кремния производили облучением в течение 1 недели в ядерном реакторе в потоке нейтронов мощностью 10^{12} нейтрон/см²сек. Перед анализом активированные образцы тщательно промывали в смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$ для удаления поверхностных загрязнений, после чего растворяли в расплавленном NaOH и подвергали радиохим. анализу. As и Si извлекали из анализируемого р-ра многократным соосаждением с изотопными носителями, Р и все остальные элементы, кроме Na и K, — соосаждением с $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Последующее разделение отделенных от Si элементов производили обычными радиохим. методами. Наиболее распространенными примесями оказались P, Cu, As, Zn, Fe и Mo, содержание которых колеблется от $3 \cdot 10^{-8}\%$ (As) до $1 \cdot 10^{-4}\%$ (Fe); содержание других примесей на 2—3 порядка ниже. Коэф. сепарации, определяемый из ур-ния $C = C_0 k(1 - g)^{k-1}$ (C_0 и C — конц-ии примесей в расплаве и в точке затвердевания фракции g соответственно), оказался равным 0,35 для Р и $\sim 10^{-4}$ для Au, W, Fe и Co. Установлено, что Si в процессе вытягивания монокристалла кремния концентрируется преимущественно на его поверхности, где ее конц-ия в 20 раз больше, чем в объеме монокристалла.

А. Горюнов

77344. Анализ продажного трифосфата. Спанглер, Хаус, Кисш (Analysis of commercial triphosphate. Spangler W. G., Howes D. E., Jr, Kish J. A.), ASTM Bull., 1958, № 228, 61—65 (англ.)

При колич. определении примесей орто- (I) и пирофосфата (II) в продажном трифосфате (III) анализируемую пробу (60—65 мг) растворяют в 250 мл воды и пропускают через колонку (диам. 2,5 см), заполненную анионитом 1-X8 (100—200 меш) в Cl-форме (высота слоя 15 см). Затем колонку промывают 0,25 М р-ром KCl (со скоростью ~ 2,5 мл/мин). Первыми 100 мл р-ра KCl элюируется только I, а II извлекается полностью при пропускании следующих 300 мл р-ра KCl. Содержание I и II в полученных элюатах определяют фотометрированием окраски, образующейся после прибавления ванадата и молибдата аммония. Содержание III определяют по разности. Рекомендовано также прямое определение III, состоящее в том, что после элюирования I и II 0,25 М р-ром KCl колонку промывают 0,4 М р-ром KCl (350 мл). В полученном элюате III определяют фотометрически или гравиметрически. Ошибка определения I и II составляет < 5%.

А. Немодрук

77345. Применение метода хроматографии на бумаге для анализа шлама из холодильников. Стивенс, Бопп (Paper chromatography as applied to refrigeration sludge analysis. Stevens G. D., Bopp John D.), Refrig. Engng, 1958, 66, № 5, 41—43 (англ.)

Для выделения и идентификации ионов металлов, присутствующих в шламах из холодильников, применен хроматографич. метод; для проявления использована смесь (2:8) конц. HCl - $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, а для опрыскивания хроматограмм — р-р 1 г 8-оксихинолина в 100 мл CH_3OH . Материалы, извлеченные из холодильных систем, кипятили с 1 мл конц. HNO_3 и 3 мл конц. HCl , р-р охлаждали, разбавляли в 3 раза водой, фильтровали, фильтрат выпаривали досуха и остаток растворяли (в случае необходимости при нагревании) в нескольких каплях 1 н. HCl . На предварительно обработанную проявителем бумагу наносили капли полученного р-ра в 1 н. HCl и проявляли указанным р-рителем в течение 5 час. Хроматограммы сушили на воздухе, опрыскивали р-ром 8-оксихинолина и выдерживали в парах конц. NH_4OH . Для идентификации ионов металлов пользовались величинами R_f , окраской пятен в нормальном и УФ-свете (приведены данные для 19 катионов). Метод чувствителен, быстр и надежен.

Т. Левин

77346. Аналитические методы для определения микроколичеств цианистых соединений в сточных водах гальванических производств. Стивенс, Ланси (Analytical methods for trace quantities of cyanide compounds in the plating waste effluent. Stevens W. Fred, Lancy L. E.), Techn. Proc. 44th Annual Convention Amer. Electroplaters' Soc., Newark, Amer. Electroplaters' Soc., 1957, 70—72. Discuss., 157—170 (англ.)

Разработан метод качеств. и колич. определения цианидов и их комплексных соединений (за исключением неядовитых железацианистых комплексов) в сточных водах гальванич. произ-в. При качеств. анализе к 100 мл пробы прибавляют 1 мл 20%-ной H_2SO_4 и через полученную смесь пропускают воздух в течение 10 мин. При этом определяемые цианистые соединения в виде паров проходят сквозь фильтровальную бумагу, на которую нанесено 5 капель р-ра ацетата Cu (0,3 г в 100 мл воды) и 5 капель р-ра бензидина (I) (0,5 г I растворяют в 100 мл 1,0 н. CH_3COOH , нейтрализуют с помощью 50 мл 1 н. NaOH и разбавляют водой до 500 мл). В присутствии CN^- ионы Cu^{2+} окисляют I с образованием синей окраски. Открываемый минимум 0,00002 г CN в 100 мл пробы. Описана необходимая для анализа аппаратура. При колич. анализе 1 каплю пробы на белой пластинке смешивают с 1 каплей воды и 1 каплей бромной воды (3 мл

брома в 100 мл). Если при этом капля обесцвечивается, то добавляют еще 1 каплю бромной воды. Через 1 мин. вводят 1 каплю (при необходимости больше) 1,5%-ного р-ра арсенита Na и 1 каплю р-ра реактива. Реактив готовят смешением 5 мл р-ра пиридина (25 мл пиридина и 2 мл конц. HCl в 100 мл р-ра) с 2 мл 2%-ного р-ра хлоридата бензидина; приготовленный таким образом р-р реактива устойчив в течение 3 дней. Кол-во CN⁻ определяют по интенсивности возникающей оранжево-розовой или красной окраски. Аналогичную р-цию дают ионы SCN⁻, желатина и казеин.

Н. Туркевич
77347. Обогащение микроэлементов в почвах с селективным отделением железа. Долл, Шпеккер (Spurenanreicherungen in Ackerböden mit selektiver Abtrennung von Eisen. Doll Wilhelm, Specker Hermann), Z. analyt. Chem., 1958, 161, № 5, 354—362 (нем.)

Для получения более точных результатов при спектральном анализе микроэлементов в почвах, сталях, пиритах рекомендуется проводить обогащение микроэлементов с селективным отделением Fe, Al, щел. и щел.-зем. элементов. Для этой цели предложены 2 метода, основанные на экстрагировании хлоридов изобутилметилкетона (I). По 1-му методу анализируемую пробу переводят известными способами в растворимое состояние, растворяют в 25 мл 7 н. HCl, добавляют 1 каплю 30%-ной H₂O₂ и взбалтывают с таким же объемом I в течение 0,5 мин. Органич. слой, содержащий Fe, Ga, ~94% I, ~93% Sn, ~81% V, ~96% Mo, ~3% Co, 4% Cu, ~6% Zn и ~13% Cd, взбалтывают 1 мин. с 25 мл водн. р-ра аскорбиновой к-ты (для восстановления Fe³⁺ до Fe²⁺), доводят кислотность р-ра соляной к-ты до 7 н. и еще раз экстрагируют с помощью I. причем в экстракт переходят Ga, ~88% In, ~87% Sn, ~66% V, ~92% Mo, ~2% Cd и ~0,5% Fe. Из полученного экстракта отгоняют I и остаток смешивают с водн. фазой, оставшейся после 1-го экстрагирования. К полученной смеси прибавляют 15%-ный р-р лимонной к-ты, NH₄OH до pH 4,8 ± 0,2, 5%-ный р-р пириролидиндиацикарбамина Na, экстрагируют выделившийся осадок хлороформом, прибавляют HCl до pH 2, 2%-ный р-р купферона и экстрагируют Ti и Zr хлороформом. Соединенные CHCl₃-экстракты выпаривают досуха, остаток растворяют в 2 мл конц. HNO₃, выпаривают и остаток нагревают в течение 10 мин. при 600°. Остаток, содержащий Ga, Ti, Zr, Pb, Bi, Mn, Ni, Ag, ~94% In, ~94% Sn, ~85% V, ~96% Mo, ~97% Co, ~96% Cu, ~94% Zn, ~89% Cd и ~0,5% Fe, используют для спектрального анализа. При 2-м, более удобном методе, в качестве р-рителя вместо 7 н. HCl применяют 7 н. LiCl, ход обогащения аналогичен таковому при 1-м методе. В слой I в этом случае переходят Fe, Ga, ~60% In и ~91% Sn. Остаток, используемый для спектрального анализа, содержит Ti, Zr, Pb, Bi, V, Mo, Mn, Co, Ni, Ga, Cu, Ag, Zn, Cd, ~92% Sn, 76% In и ~0,2% Fe. Не решен вопрос обогащения Sb, As и Cr. Н. Туркевич

77348. Концентрирование и определение следов серебра, меди, свинца, цинка (и никеля) в природных водах. Алесковский В. Б., Миллер А. Д., Сергеев Е. А., Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1958, 8(11), 217—226

Для концентрирования микрокомпонентов при определении Cu, Ag, Pb и Zn в природных водах использованы 2 метода — соосаждение с CaCO₃ с последующим растворением осадка в небольшом объеме к-ты и метод «тонущих частиц». Последний метод основан на следующем. Частицы катионообменной смолы достаточно малого размера тонут, проходя весь объем неподвижного р-ра. Путем подбора размера частиц и соответствующей навески смолы можно полностью

извлечь из р-ра микрокомпоненты в течение короткого времени. Полнота извлечения микрокомпонентов при прочих равных условиях зависит главным образом от размера частиц смолы, величины навески и исходной конц-ии микроэлемента (чем ниже исходная конц-ия микроэлемента, тем полнее извлечение микрокомпонента). При концентрировании Cu полнота извлечения при размерах частиц смолы 100—150 м достигает в случае использования 10 г смолы. Определению Cu не мешает присутствие до 20 мг/л Fe. При концентрировании микрокомпонентов соосаждением с CaCO₃ полнота соосаждения Cu достигается при весе осадка ~ 0,5 г, а полнота соосаждения Pb достигается при весе осадка ~ 0,1 г. Более или менее полное соосаждение Ag происходит только в присутствии Fe³⁺. Последнее не мешает определению Pb при конц-ии до 10 мг/л Fe. Установлены миним. конц-ии микрокомпонентов в μ /л, определяемые после концентрирования с помощью указанных методов, в расчете на 1 л воды: Ag 10, Cu 5—10, Pb 5—10, Zn 5—10. Ni определяют фотометрически в форме диметилдиоксимата после концентрирования методом тонущих частиц.

А. Зозуля
77349. Конденсированная дуга постоянного тока как источник для возбуждения спектров при спектральном анализе растительных материалов. Брон (Condensed direct current arc excitation for spectrochemical analysis of plant materials. Braun H. E.), Analyst. Chem., 1958, 30, № 6, 1076—1079 (англ.)

Описано определение Ca, Fe, Cu, P, B, Mg и Mn в растительных материалах. Высушенную пробу озоляют при 450° и в 0,2 г золы вносят 5 мл р-ра, содержащего Co (внутренний стандарт). Для приготовления указанного р-ра к 80 мл перегнанной 6 н. HCl прибавляют 4 мл р-ра Co(NO₃)₂, содержащего 10 мг/мл Co, и разбавляют водой до 100 мл. 0,1 мл р-ра золы переносят на спектрально чистый угольный порошок, находящийся в кратере угольного электрода. Вес угольного порошка 45—50 мг, диаметр угольного электрода 6,35 мм, диаметр кратера 5 мм, глубина кратера 4 мм. Угольный контрэлектрод имеет закругленный конус с углом при вершине 20°. Эталонные р-ры готовят на основе чистых солей. Спектры возбуждают в разряде низковольтной искры с емк. 7,5 мф. Электрод с пробой включают анодом. Расстояние между электродами 4 мм, сила тока 6 а, экспозиция 20 сек. Спектры фотографируют на 1,5-м дифракционном спектрографе большой дисперсии при ширине щели 40 м. Градуировочные графики строят в координатах lg I(ан.)/I(сп.), lg C. Аналитич. линии в A и определяемые конц-ии (в скобках): Ca 2997 (7,5—150 мг), Mn 2781 (0,75—20 мг), P 2535 (2,5—20 мг), Fe 3020 (0,075—2 мг), Mg 2576 (25—500 μ), B 2498 (20—500 μ), Cu 3274 (10—150 μ); линия сравнения Co 3044. Ошибка анализа ~ 10% Л. Капорский

См. также: Анализ неорганич. в-в: Анализ: воды 78093—78095, 78097, 78098; воздуха 78156, 78164, 78168, 78182. Определение: Pb в стекле 78417; CaO в доломитовой гидратной извести 78476

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор А. А. Черкасский

77350. Классификация органических соединений, основанная на поведении сольвохромной и термохромной индикаторной системы. Солоуэй, Розен (Classification of organic compounds based on behavior of a solvchromic and thermochromic indicator system. Soloway Saul, Rosen Perry), Analyst. Chem., 1957, 29, № 12, 1820—1823 (англ.)

В основу новой классификации органич. в-в положена их эффективность промотирования или ингибирования р-ции образования внутрикомплексного соединения между FeCl_3 и n -пропилгаллатом в присутствии служащего акцептором протонов хлоранилина. Индикатор А готовят растворением 2 г FeCl_3 и 4 г n -пропилгаллата в 100 мл теплой лед. CH_3COOH , прибавляют 1,5 мл хлористого ацетила, р-р фильтруют. Индикатор В готовят, прибавляя 2 мл индикатора А, 1 мл бензолсульфохлорида и 1 мл o -хлоранилина к 90 мл бромбензола. Пробу А (в-во как р-ритель) проваживают, прибавляя 1 каплю индикатора А и 1 каплю o -хлоранилина к 1 мл жидкости. При получении желтого р-ра его охлаждают для наблюдения за переходом окраски при 20, 10 и -10° . При получении р-ра, синего при комнатной т-ре, его нагревают и регистрируют изменение окраски при 40 и 100° . Крит. термометрическую т-ру (КТТ) определяют как т-ру, при которой желтый р-р при охлаждении переходит в чисто синий через зеленую фазу. Опыт В (в-во как разбавитель) производят, нагревая 1 мл индикатора В до перехода окраски в желтую; к горячему р-ру прибавляют 3 капли жидкости или 50–100 мг твердого в-ва и ведут температурные наблюдения, как описано выше (наивысшая т-ра 125°). КТТ индикаторов А и В составляет $34 \pm 2^\circ$. В-ва, повышающие КТТ до $>40^\circ$ при опытах А и В, расцениваются как промоторы, понижающие КТТ до 20 — как ингибиторы; при КТТ $20-40^\circ$ в-во считается нейтральным. Результаты, полученные описанным способом, в сочетании с данными, характеризующими растворимость, результатами элементарного анализа и данными, полученными с использованием обычных кислотно-щел. индикаторов, дают возможность однозначно охарактеризовать 19 из 28 типов изученных органич. соединений (в частности, спирты, фенолы, карбоновые к-ты, амины, нитросоединения и нитрилы). Не удовлетворяющие описанной классификации диарилэфиры и ароматич. углеводороды идентифицируют пробой с $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$, альдегиды и алифатич. кетоны идентифицируют в форме 2,4-динитрофенилгидразонов и с реактивом Толленса; алифатич. полиэфиры и гетероциклич. эфиры не идентифицируют; ариалкилкетоны, сложные эфиры и простые алифатич. эфиры идентифицируют в форме 2,4-динитрофенилгидразонов и пробой с гидроксамовой к-той. Приведена классификация для 28 изученных типов соединений и отмечено, что указанные индикаторы пригодны для идентификации органич. окислителей. Т. Леви

77351. Количественный анализ методом спектрометрии в инфракрасной области. — (Infrared quantitative analysis data. —), *Analyt. Chem.*, 1958, 30, № 1, 155–156; № 4, 549–550; № 6, 1162 (англ.)

[1.] Приведены пределы применимости метода, погрешность, длина волны, ширина щели, кончик р-ра, длина кюветы, материал призм и окошек кюветы, фаза пробы, относительная оптич. плотность и способ расчета при определении методом ИК-спектрометрии изобутана, изобутилена, 1-бутена, n -бутана, цис- и транс-2-бутенов , при определении 1-бутена, цис- и транс-2-бутенов , изобутилена и 1,3-бутадиена в углеводородах C_4 , при анализе смеси 2- и 3-пентиловых спиртов, смеси 2-метил-2-пентанала и пропионового альдегида, при определении диэтилмалоната в диэтилэтилмалонате, фенола, 2-хлорфенола, 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола в 4-хлорфеноле. А. Горюнов

[2.] Приведены те же данные, полученные при определении воды в жидком бrome, нафталина в крекинг-овом 1-метилнафталине, метоксильных групп в полимерах на основе силоксанов, кумола и α -метилстирола в сыром α -метилстироле, n -, m - и o -ксилола в смесях ксилолов, при определении 1-метил-2-этилбензола,

1-метил-3-этилбензола и 1-метил-4-этилбензола и при анализе смесей 3,5-диметил-, 2,3,6-триметил- и 2,4,6-триметилпиридина.

[3.] Приведены те же данные, полученные при определении воды, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и C_6H_6 в бромистом этиле, воды в фенилгидразине, при анализе смесей 4-фенилфенола с 4,4'-бифенолом и 4-бромдифенила с 4,4'-дибромдифенилом. Т. Леви

77352. Органический количественный анализ. XII. Статистическая оценка методов органического элементарного микроанализа. Вечержа, Шнобл (*Organische quantitative Analyse. XII. Statistische Bewertung von Methoden der organischen Elementarmikroanalyse. Večeřa M., Šnobl D.*), *Collect. czechosl. chem. commun.*, 1958, 23, № 4, 636–648 (нем.; рез. русск.) См. РЖХим, 1958, 46436.

77353. Применение полярографии в органическом анализе. Коршун И. А., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 5, 543–548

Обзор опубликованных с 1953 по 1957 г. работ, посвященных теории полярографии органич. соединений, выяснению механизма восстановления, а также общим приемам полярографич. анализа. Приведены ссылки на работы по определению альдегидов, кетонов, хинонов, кетостероидов, органич. перекисей и гидроперекисей, непредельных углеводородов, к-т, галоидо- и нитропроизводных углеводородов и к-т, красителей, эфиров фосфорных к-т, производных пиридина, тиофена, флавола и др. На примере анализа органич. сульфидов показано применение анодной полярографии с использованием твердых микроэлектродов. Библ. 101 назв. В. Лукьяница

77354. Приготовление β -аминоэтилцеллюлозной бумаги и ее использование для хроматографического анализа. Михеель, Шминке (*Darstellung eines β -Aminoäthylcellulose-Papiers und seine Verwendung zur chromatographischen Analyse. Michael Fritz, Schminke Wolfgang*), *Chem. Ber.*, 1958, 91, № 5, 984–985 (нем.)

Приготовлена β -аминоэтилцеллюлозная бумага (I) при выдерживании в течение 2 час. полос ватманской бумаги в смеси из 1 л диоксиана, 100 мл этиленмина и 5 капель HClO_4 при 55° и последующем промывании бумаги CH_3OH , водой, 1%-ным р-ром NH_3 и высушивании при 80° . Ввиду ядовитости этиленмина работа проводится в вытяжном шкафу. Полученная таким образом I содержит 3% азота, т. е. этерифицировано 12% OH-групп. I может с успехом применяться для хроматографич. разделения изомерных ароматич. к-т и замещ. фенолов, значения R_f которых немного отличаются друг от друга, напр. фталевых, нитро- и оксibenзойных к-т, а также нитрофенолов. Ю. Митин

77355. Определение *in situ* содержания углерода в твердых продуктах в реакционных сосудах. Тикнер (*The determination in situ of the carbon content of solid products in reaction vessels. Tickner A. W.*), *Canad. J. Chem.*, 1958, 36, № 4, 718–720 (англ.)

Для определения содержания С в твердых продуктах, откладывающихся на стенах трубки, в которой происходит электр. разряд (при пропускании через трубку CH_4), предложен способ, основанный на окислении этих продуктов кислородом в условиях электр. разряда и измерении кол-ва в-в, образующихся в результате окисления. Трубку погружают в жидкий азот и вводят O_2 до давления ~ 1 мм рт. ст., вновь производят электр. разряд (ток ~ 10 ма) до падения давления O_2 до постоянной величины (на 0,3–0,4 мм рт. ст. ниже начального), выключают источник тока и откачивают остаточный O_2 . Затем трубку на-

гревают до т-ры твердой CO_2 , образующиеся газы откачивают насосом Теллера и измеряют их объем. Масс-спектрометрич. методом установлено наличие в этих газах CO_2 и небольшого кол-ва O_2 . Содержание С в твердых продуктах, образующихся из CH_4 при электр. разряде, вычисляют по кол-ву CO_2 . Произведены многочисленные опыты с в-ми с известным содержанием С (графит, употреблявшийся в форме суспензии, р-ры полиэтилена, о-терфенила и сахарозы) и установлено, что измеренное кол-во С составляет соответственно 99, 97, 101 и 95% от теоретич. кол-ва. Погрешность определения $\pm 2\%$. Метод применим для определения С в небольших кол-вах органич. твердых в-в, откладывающихся в труднодоступных участках аппаратуры.

Т. Леви
77356. Быстрое определение углерода и водорода в очень летучих горючих органических жидкостях. Паниккер, Банерджи (The rapid determination of carbon and hydrogen in highly volatile combustible organic liquids. Panicker A. R., Banerjee N. K.), Analyst, 1958, 83, № 986, 296—299 (англ.)

Описан метод определения С и Н в органич. жидкостях с т. кип. $\leq 100^\circ$ и в их смесях с нелетучими в-ми. Навеску берут в спец. капиллярной трубке (КТ) для взвешивания из которой предварительно удаляют воздух током N_2 . КТ с навеской помещают в начале трубки для сжигания (ТС); летучую часть навески испаряют из КТ в токе N_2 и сжигают пары в ТС в токе O_2 ; затем сжигают нелетучий остаток в КТ при 500° в токе O_2 , который пропускают через КТ вместо N_2 . Сожжение проводят в токе O_2 (150 мл/мин) в трубке длиной 125 см с наполнением: CuO -сетка, CuO (2,5 см, 40 см, 800°), PbO_2 , Ag -сетка (17,5 см, 4,5 см, 350°). Во время испарения в-ва обогревают холодные части ТС слабым пламенем во избежание конденсации С. Абс. ошибка $\pm 0,14\%$ С, $\pm 0,07\%$ Н.

В. Мирошина
77357. Современный метод прямого определения кислорода в органических веществах. Бонно, Гарестье, Дюне-де-Лотур, Пюизе (Méthode actuelle de dosage direct de l'oxygène dans les matières organiques. Bonneau L., Garestier R., Dupuis de Loture, Mme, Puisais J.), Inform. scient., 1958, 13, № 1, 7—13 (франц.)

Обсуждены преимущества прямого определения О в органич. соединениях по методу Унтерцаухера, приведены схемы деталей применяемой аппаратуры (РЖХим, 1955, 2306) и подробно описаны оптимальные условия выполнения анализа. Отмечена возможность определения очень малых кол-в О при навесках 20 мг, напр., в бензине и модификации метода путем введения в пробы добавки O^{18} и определения масс-спектрометрич. методом (при $600\text{--}800^\circ$) соотношения между O^{16} и O^{18} в газовой смеси (образующейся в результате пиролиза) в равновесном состоянии.

Т. Леви
77358. Применение марганцовокислого калия в качестве катализатора при определении азота в органических веществах. Сян Сюй-чуань, Чжап Хуэй-жу, Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 7, 325—326 (кит.)

77359. Определение хлора и брома в органических соединениях при помощи нитрида магния. Терентьев А. П., Обтемперанская С. И., Ермоленко Н. В., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 83—85

Предложен легкий по выполнению, безопасный и быстрый метод определения Cl и Br в органич. в-вах, основанный на восстановительном разложении анализируемого в-ва нитридом магния (I) при $650\text{--}800^\circ$ и последующем определении иона галоида в образовавшейся соли Mg по методу Фольгарда. I получают нагреванием порошка металлич. Mg в муфельной печи

при $700\text{--}800^\circ$ в течение 20—30 мин. Разложение в-ва (20—70 мг) производят в тугоплавкой пробирке (длина 22, диам. 1 см) при нагревании шумящим пламенем газовой горелки так, чтобы пары в-ва проходили через раскаленную зону I не слишком бурно. После обугливания в-ва и прекращения выделения газа нагревают еще 30 мин. при красном калении, охлаждают, высыпают содержимое пробирки в колбу с 25 мл дистил. воды, полученный р-р подкисляют HNO_3 , отфильтровывают осадок угля и в фильтрате определяют ион галоида. По этому методу можно производить микроопределение Cl или Br (навески 3—7 мг), применяя более короткие и узкие пробирки и соответственно меньший слой I. Продолжительность р-ции 5—10 мин. Ошибка определения менее $\pm 0,3\%$.

И. Чудакова

77360. Определение галогена (Cl, Br, J) и серы из одной навески по принципу микрометода Шёнигера. Боэциус, Гутбир, Рейт (Bestimmung von Halogen (Cl, Br, J) und Schwefel in einer Einwaage nach dem Vorbild der Mikromethode von W. Schöniger. Boëtius M., Gutbier G., Reith H.), Mikrometh. acta, 1958, № 3, 321—324 (нем.; рез. англ., франц.)

Для одновременного определения галогенов и S в органич. в-вах, содержащих N, навеску в-ва сжигают по методу Шёнигера (РЖХим, 1956, 1186). SO_2 -титруют р-ром $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ по методу Гейера (РЖХим, 1956, 4197), Cl- и Br-титруют по Фольгарду, а J определяют по методу Лейперта (Leipert Th., Biochem. Z., 1933, 261, 436). При вычислении содержания Br вводят эмпирич. фактор, равный для 0,02 н. р-ра AgNO_3 1,569. Навеску органич. в-ва сжигают в колбе с прилифованной пробкой, содержащей 5 мл 0,5 н. р-ра NaOH и 4—5 капель свободной от H_2SO_4 30%-ной H_2O_2 , наполненной O_2 . После сжигания колбу встряхивают 10 мин., открывают пробку, нагревают содержимое 2 мин. до кипения, затем прибавляют 3 мл CH_3COOH (210 мл лед. CH_3COOH и 300 мл H_2O) и нагревают несколько минут. После охлаждения к р-ру прибавляют 10 мл CH_3OH , 3 капли 0,1%-ного р-ра алиларисульфокислого Na в воде и титруют SO_2 - 0,02 М р-ром $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ до розовой окраски р-ра. Затем прибавляют 5 мл азотнокислого р-ра $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ и 10 мл 0,02 н. р-ра AgNO_3 , избыток которого титруют 0,02 н. р-ром NH_4SCN . Для определения J после титрования р-ром $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ прибавляют 15 мл р-ра Br_2 в лед. CH_3COOH , избыток Br_2 восстанавливают HCOOH и после прибавления KJ и 6 мл 2 н. H_2SO_4 титруют J, 0,02 н. р-ром $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Максим. ошибка $\pm 0,3\%$.

В. Мирошина

77361. Определение ртути в органических соединениях. Микро- и полумикрометод. Сатуэрт, Хедеккер, Флейшер (Determinations of mercury in organic compounds. A micro and semimicromethod. Southworth Burnett C., Hodecker John H., Fleischer Kenneth D.), Analyst. Chem., 1958, 30, № 6, 1152—1153 (англ.)

При колич. определении Hg для разложения органич. в-ва использован метод Шёнигера (РЖХим, 1956, 1186). Навеску в-ва сжигают в конич. колбе емк. 300 мл (или в двухгорловой колбе с холодильником), содержащей 3 мл свежей бесцветной конц. HNO_3 и O_2 . Через 30 мин. после сжигания содержимое колбы переливают в стакан, приливают сначала 20—50%-ный, затем 1—2%-ный р-р NaOH (до pH 2) и 20%-ный р-р CH_3COONa (до pH 7,5). В полученном р-ре титруют Hg амперометрически 0,01 н. или 0,001 н. р-ром комплексона III. Испытаны в-ва состава C, H, O, Cl, Hg. При микро- и полумикроопределениях абс. ошибка $\pm 1\%$.

В. Мирошина

77362. Идентификация и количественное определение третичных бутильных групп в углеводородах методами спектров комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии. Бог, Кюнст (The identification and quantitative determination of tertiary butyl groups in hydrocarbons by Raman and infra-red spectroscopic methods. Boog W., Kunst E. D.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London. Pergamon Press, 1957, 568—572 (англ.)

Для получения характеристик одной полосы поглощения в ИК-области (при $\sim 1250 \text{ см}^{-1}$) и трех полос спектров комб. расс. (при 1250, 925 и 745 см^{-1}) применяли неразб. пробы углеводородов (УВ); опыты вели соответственно с двухлучевым спектрофотометром Грабба—Парсонаса, модель 53а (длина кюветы 0,047 мм) и со спектрографом Хильгера—Рамана (линия сравнения — линия CCl_4 при 459 см^{-1}). Установлено, что полоса ИК-поглощения при $\sim 1250 \text{ см}^{-1}$, а также полосы спектров комб. расс. при 1250 и 745 см^{-1} всегда наблюдаются в спектрах алканов, содержащих трет-бутильную группу (ТБГ), в отсутствие разветвления у С-атома, смежного с ТБГ. Эти полосы характерны для ТБГ, связанной с CH_2 -группой. Полоса спектра комб. расс. при $\sim 925 \text{ см}^{-1}$ характерна для ТБГ и не зависит от наличия разветвления у смежного С-атома. Для колич. определения ТБГ рекомендуется пользоваться зависимостью между суммой интенсивностей трех указанных полос спектров комб. расс. и содержанием ТБГ (%). Для изученных насыщ. УВ указанная зависимость является линейной (исключение составляет 2,2,4,4-тетраметилпентан). Погрешность определения ~ 10 абс. %. Приведены интенсивности линий и экстинкции для ряда насыщ. УВ. Т. Леви

77363. Идентификация органических веществ. XIX. Микроидентификация ароматических жирных спиртов, О-алкильных и N-алкильных групп при помощи хроматографии на бумаге. Вечержа, Гаспарич, Спелак (Identifizierung organischer Verbindungen. XIX. Mikroidentifizierung niedriger Fettalkohole sowie O-Alkyl- und N-Alkylgruppen mittels Papierchromatographie. Večeřa M., Gaspáříč J., Spěvák A.), Collect. Czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 4, 768—770 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1958, 46452.

77364. Полярографический метод исследования взаимодействия йодной кислоты с гликолями. Зуман, Крупичка (A polarographic method for the study glycol fission by periodic acid. Zuman P., Krupička J.), Collect. Czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 4, 598—607 (англ.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1958, 14234.

77365. Спектрофотометрическое определение карбонильного кислорода. Ломан (Spectrophotometric determination of carbonyl oxygen. Lohman Fred H.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 5, 972—974 (англ.)

Карбонильные соединения (КС) в малых конц-ях (содержание карбонильного кислорода (КК) 0,0003—0,03%) количественно определяют экстракцией соответствующих 2,4-динитрофенилгидразонов гексаном (I) и спектрофотометрированием полученных р-ров при 340 мμ. В колбу помещают 10 мл р-ра 2,4-динитрофенилгидразина (II) (1 мг II в 1 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и 5 мл I, прибавляют каплю конц. HCl и вносят 0,25—0,5 г $\sim 0,1\%$ -ного р-ра КС в минер. масле. Смесь нагревают 1 час при 50° на водяной бане, переносят в делительную воронку с 15 мл CH_3OH и 10 мл 1% -ного р-ра NaHCO_3 и экстрагируют I (10 мл + 4×15 мл). Слой I отделяют, сушат над Na_2SO_4 , разбавляют до 100 мл и спектрофотометрируют. Метод проверен на 7 альдегидах и кетонах и применен для определения КК в растительных маслах. Относительная ошибка в большинстве случаев не более $\pm 8\%$. Изменение длительности на-

гревания не влияет на результаты. 2,4-пентандион этим методом определять нельзя. Б. Колоколов

77366. Анализ бисульфитного соединения формальдегида и формальдегидсульфоксилата (ронгалита). Магрос (Adatok a formaldehidbiszulfít és a formaldehid-szulfoxilát (rongalit) analitikájához. Magos László), Magyar kém. folyóirat, 1958, 64, № 2, 41—45 (венг.; рез. нем.)

Бисульфитное соединение формальдегида (I) можно определять путем окисления йодом в щел. среде и определения избытка I_2 тиосульфатом. Этот метод не может применяться в присутствии CH_2O , так как образующийся гипойодит окисляет его. В этом случае рекомендуется прибавлять KCN в щел. среде; при этом образуются соль гликолевой к-ты и сульфит: $\text{CH}_2\text{OHSO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CH}_2\text{O} + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{C}(\text{OH})-\text{CN} + \text{OH}^-$; $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})-\text{CN} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{COO}^- + \text{NH}_3$. После подкисления SO_3^{2-} титруют йодом. Во избежание мешающего влияния кислорода прибавляют немного пентана. Для устранения р-ции между CN- и I_2 прибавляют твердый KJ. Метод может быть применен для определения I в ронгалите (II), содержащем, кроме того, CH_2O . При этом часть уксуснокислого р-ра в присутствии ацетата натрия титруют йодом, определяя конц-ию II. Вторую порцию анализируют, как описано выше; при этом расход I_2 на титрование соответствует общему кол-ву I и II. Содержание I вычисляют по разности. И. Криштофори

77367. Хроматографический метод определения перегоняющихся с паром кислот, содержащихся в папиросном дыме. Куин, Уайлдер, Хобе (Chromatographic determination of steam-volatile acids in cigarette smoke. Quin Louis D., Wilder Pelham, Jr., Hobbs Marcus E.), Analyt. Chem., 1950, 30, № 4, Part 1, 546—547 (англ.)

Установлено, что неидентифицированная кислотная фракция, расположенная позади зоны HCOOH при распределительной хроматографии перегоняющихся с паром к-т, содержащихся в папиросном дыме (РЖХим, 1957, 60903), образована материалами, употребляемыми при хроматографич. анализе, и содержит главным образом глицин. Для идентификации элюированных к-т рекомендуется пользоваться хроматографич. разделением на бумаге их Na-солей, 25—50 γ которых хроматографируют описанным ранее методом; при обработке нингидрином образуются отчетливые пятна. R_f (× 100) для Na-солей муравьиной, уксусной, пропионовой, n-масляной, валерьяновой, капроновой, энантовой и каприловой к-т при хроматографировании в восходящем потоке на бумаге ватман № 1 смесью n-C₄H₉OH-H₂O-пропиламин (100:15:1) и опрыскивании р-ром нингидрина в CHCl_3 равны соответственно 21, 24, 32, 45, 59, 68, 75 и 77.

Т. Леви

77368. Арсенометрическое определение ионов оксалата. Секереш, Балажфалви-Зергеньи, Молнар (Az oxalát-ionok arsenometriás meghatározásáról. Szekeres László, Balázs-falvyné Zergényi Margit, Molnár László G.), Magyar kém. folyóirat, 1958, 64, № 3, 96—97 (венг.; рез. франц.)

Разработан арсенометрич. метод определения ионов оксалата, основанный на их окислении бромом и титровании избытка брома р-ром арсенита. К 10—20 мл 0,1 н. р-ра бромидбромата, содержащего 15—20 г KBr в 1 л, прибавляют 10 мл 2 н. HCl, а затем приливают 7,5 мл 5 н. р-ра NaOH, исследуемый р-р оксалата (~ 5 —10 мл 0,1 н. р-ра), 5 мл 50%-ной CH_3COOH , через полчаса подкисляют 10 н. р-ром HCl и титруют выделяющийся бром 0,1 н. р-ром As_2O_3 в присутствии индикатора 0,1 н. щел. р-ра I_2 (1—2 капли) и 1 мл

крахмала. Результаты анализа совпадают с результатами йодометрич. определения.

И. Криштофори 77369. Стабильный раствор β -нафтола для флуорометрического определения яблочной кислоты. Соренсен, Матцке (Stable β -naphthol solution for fluorometric determination of malic acid. Sørensen L. M., Matzke J. R.), *Chemist Analyst*, 1958, 47, № 1, 20 (англ.)

Изучена стабильность р-ров β -нафтола (I), применяемого при флуорометрич. определении яблочной к-ты (II), используемого при оценке активности фумаразы (РЖХимБх, 1957, 14949). I перекристаллизовывали из горячей воды, а II — из этилацетата; исходный водн. р-р I (56 мг в 100 мл) хранили при 4°. Установлено, что оптимальная конц-ия I в реактиве 2,15 мл в 100 мл. Интенсивность флуоресценции одинакова при употреблении водн. и свежеприготовленного щел. р-ров I, но щел. р-р неустойчив. Р-ры II анализировали флуорометрич. методом по прошествии 40, 100 и 655 дней; через 100 дней интенсивность флуоресценции не уменьшается, через 655 дней уменьшается на 5%. Измерения оптич. плотности при 320 мμ показали, что содержание I в исходном р-ре по прошествии 655 дней понизилось до 88%.

Т. Леви 77370. Определение нитроалканов методом спектрографии в инфракрасной области. Фрежак, Леклер (Dosage des nitroalcanes par spectrographie infrarouge. Fréjaques Claude, Leclercq Marius), *Mém. poudres*, 1957, 39, 57—64 (франц.)

Дифференциальный метод применен для определения нитрометана (I), нитроэтана (II), нитропропана-1 (III) и нитропропана-2 (IV) в смесях. Спектры поглощения снимали при помощи двулучевого спектрофотометра Перкина — Эльмера, модель 21; прямые измерения вели в кюветах с окошками из NaCl толщиной 0,1 мм для I и II и 0,02 мм для III и IV; все дифференциальные измерения вели в кюветах с окошками из NaCl толщиной 0,1 мм. Выбраны следующие характерные полосы поглощения: для I при 916, для II при 996, для III при 799 и 755 и для IV при 850 см⁻¹. Приведены коэф. поглощения изученных нитроалканов при указанных длинах волн и отмечено, что полоса поглощения III при 916 см⁻¹ может мешать оценке интенсивности поглощения I. При дифференциальном методе снятия спектрограммы, обеспечивающем непосредственное определение различия составов изучаемой и эталонной смесей, для введения поправки на помехи применяют геометрич. метод. Параллельно шкале конц-ий проводят дополнительную прямую, при которой соотношение между расстоянием от данной прямой до прямой 916 и прямой 755 соответствует соотношению между коэф. поглощения a_{III}/a_I . Определяют точку пересечения данной прямой и прямой, соединяющей точки пересечения спектров со шкалами 755 (III) и 916 (I). Прямая, проходящая через эту точку и нулевую точку шкалы 755 (III), пересекает шкалу I в точке, соответствующей искомой конц-ии. Приведены результаты, полученные описанным методом для 2 смесей, и отмечена его удовлетворительная точность.

Т. Леви 77371. Титрование хлорной кислотой оснований, содержащих группы SH— или S=. Байер, Пошгай (Perchlorsäure-Titration von Basen, die SH— oder S= -Gruppen. Bayer I., Posgay E.), *Naturwissenschaften*, 1958, 45, № 8, 185 (нем.)

Описанный ранее (РЖХим, 1958, 4105) способ устранения помех при титровании при помощи HClO₄ в присутствии галогенидов, включающий добавление (CH₃COO)₂Hg, испытан при титровании соединений, содержащих основные группы, основность которых маскируется присутствием кислотной группы SH— или

S=, напр., 1-метил-2-меркаптоимидазола. В уксуснокислой среде, так же как и в водн. системах, идет р-ция $2RSH + (CH_3COO)_2Hg \rightarrow (RS)_2Hg + 2CH_3COOH$ (аналогичная р-ция идет с α -ами, содержащими группу —S—), в результате которой кислотные группы связываются и появляется возможность титровать основную часть молекулы при помощи HClO₄. Избыток уксуснокислого р-ра (CH₃COO)₂Hg должен быть небольшим. При определении CS(NH₂)₂ навеску 60—80 мг растворяют в 10 мг лед. CH₃COOH при нагревании, охлаждают и титруют р-р 0,1 н. р-ром HClO₄ в лед. CH₃COOH, прибавляя 5—6 мл 3%-ного р-ра (CH₃COO)₂Hg в CH₃COOH порциями по 1 мл, в присутствии индикатора гентянового фиолетового. Аналогично титруют тиозинамин; при этом навеску 100 мг растворяют в 20 мл лед. CH₃COOH. **Т. Леви 77372.** Фотометрический метод микроопределения тиоцианатов и его применение для определения хлористого циана в воздухе. Фурнье (Microdosage colorimétrique des sulfocyanures et son application au dosage du chlorure de cyanogène dans l'air. Fournier René-Michel), *Mém. poudres*, 1957, 39, 429—433 (франц.)

Описанный ранее метод определения CN— (Aldridge, *Analyst*, 1944, 69, 262; 1945, 70, 474) видоизменен для определения SCN— и применен для определения ClCN в воздухе. 1. Для построения калибровочной кривой при определении SCN— в кювету вводят 2 мл стандартного р-ра NH₄SCN, нейтрализованного 0,1 н. H₂SO₄, 0,5 мл 0,5%-ной H₃PO₄, 0,5 мл насыщ. водн. р-ра Вг₂, перемешивают, прибавляют 0,5 мл 2,5%-ного р-ра Na₂HAsO₃ и через 1 мин. 1,5 мл бензидино-пиридинового реактива (50 мл 25%-ного р-ра пиридина + 3 мл 2%-ного р-ра хлоргидрата бензидина). Перемешивают и через 1,5 мин. фотометрируют с синим фильтром (460 мμ). Калибровочная кривая прямолинейна при ≤ 1 мг/мл SCN—, но не проходит через начало координат. 2. Для определения ClCN использована р-ция $ClCN + (NH_4)_2S \rightarrow NH_4Cl + NH_4SCN$. Анализируемый воздух пропускают через 2 мл поглотительной жидкости, состоящей из 1 мл 20%-ного р-ра (NH₄)₂S, разбавленного бидистиллятом до 200 мл, и нейтрализованной непосредственно перед анализом 0,3 мл 0,1 н. H₂SO₄; поглотительную жидкость после пропускания через нее воздуха разбавляют до 6 мл, отбирают 2 мл и ведут анализ, как описано выше. Чувствительность метода соответствует 0,2 γ/мл NH₄SCN или 0,15 γ/мл ClCN.

Т. Леви 77373. Дальнейшее исследование 2,4,7-тринитрофлуоренона в качестве реактива для сплавления при микроскопическом анализе. Ласковский, Мак-Крон (Further studies with 2,4,7-trinitrofluorenone as a reagent for microscopic fusion analysis. Laskowski Donald E., McCrone Walter C.), *Analyt. Chem.*, 1958, 30, № 4, 542—544 (англ.)

Приведены данные, полученные при изучении 14 производных нафталина и 11 производных бензола ранее описанным методом сплавления с 2,4,7-тринитрофлуореноном (I) (РЖХим, 1956, 16432, 50608). Небольшое кол-во I расплавляли между покровным и предметным стеклами, вносили небольшое кол-во изучаемого в-ва (II), вновь расплавляли смесь таким образом, чтобы между чистыми I и II существовала зона смешения и, пользуясь нагревательным столиком Кюфлера, измеряли 4 точки плавления: II, продукта мол. присоединения (III), эвтектики, образующейся из II и III, и эвтектики, образующейся из I и III. Приведены т. пл. 14 производных нафталина; результаты воспроизводимы в пределах $\pm 0,5^\circ$. III, образующийся из метил-2-нафтоата и I, существует в двух полиморфных формах. Для получения низкотемпературной формы препарат вновь расплавляли и

Изучен ранее описанный газометрич. метод определения силанолов (Fuchs W., Ishler N. H., Sandhoff A. G., Industr. and Engng. Chem., Analyt. Ed., 1940, 12, 507) и установлено, что для экономии времени и повышения точности определения следует пользоваться 2 н. р-ром реактива Гриньяра, проводить р-цию при $\sim 20^\circ$ и употреблять бутиловый эфир в качестве р-рителя и CH_4 в качестве инертного газа. Применявшийся ранее (см. ссылку выше) аппарат модифицирован (приведена схема) путем снабжения бюретки водяной рубашкой, использования для введения пробы пипетки емк. 4 мл и для введения I пипетки емк. 5 мл. Подробно описаны выполнение анализа, управление аппаратом, снятие показаний и способ расчета содержания группы OH (в вес. %). Приведены результаты, полученные для 6 различных силанолов; точность измерения объема газа $\pm 0,18$ мл; необходима поправка на результат контрольного опыта. Описанным методом, пригодным для анализа кремнийорганич. смол, можно проанализировать 12 проб за 8 час.

Т. Левин
77379. Определение малых количеств инсектицидов E605 (паратион, O-п-нитрофениловый эфир O,O-диэтилтиофосфорной кислоты) и метил-E606 (O-п-нитрофениловый эфир O,O-диметилтиофосфорной кислоты) в воздухе и пыли. Пильц (Die Bestimmung kleiner Mengen E605 (Parathion, O,O-Diäthylthiophosphorsäure-O-p-nitrophenylester) und Methyl-E605 (O,O-Dimethylthiophosphorsäure-O-p-nitrophenylester) in Luft und Bodestaub. Pilz W.), Mikrochim. acta, 1958, № 3, 383—394 (нем.; рез. англ., франц.)

Для поглощения и определения E605 (I) и метил-E606 (II), присутствующих в воздухе и пыли, предложена индофенольная р-ция, при которой из I и II путем омыления и восстановления получают п-аминофенолы, образующие окрашенные индофенолы при взаимодействии с фенолом. Для поглощения I и II из воздуха применяют аппарат (приведена схема), в котором в качестве поглотителя употребляют смесь монометилового эфира гликоля и 1 н. р-ра NaOH (1:1); при скорости просасывания воздуха $< 1,32$ л/мин и применении 10 мл указанного поглотителя в первом из абсорберов поглощается 99,9% I или II, во втором — 0,1% I или II. При анализе воздух просасывают со скоростью 1 л/мин. После просасывания воздуха содержимое поглотителя переносят в колбу, нагревают 30 мин. на водяной бане, прибавляют 10 мл реактива А ($38,1 \text{ г } \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 700 мл эфира, прибавляют 50 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и разбавляют до 1 л), 1 мл р-ра TiCl_3 (15 мл 15%-ного р-ра TiCl_3 разбавляют до 100 мл), встряхивают до перехода окраски осадка TiO_2 в белую, охлаждают, разбавляют до объема 50 мл, встряхивают и фильтруют. Фильтрат фотометрируют через 6—96 час. при 625 мμ. Экстинкция при толщине слоя 10 мм связана с содержанием I (a) и II (b), выраженными в γ/мл, уравнениями $E \cdot 0,32 = a$, $E \cdot 0,34 = b$. При анализе пыли анализируемый материал омыляют при кипячении с поглотительным р-ром. При анализе окрашенных материалов с одной порции р-ра добавляют 10 мл реактива А, к другой — 10 мл реактива В ($38,1 \text{ г } \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ растворяют и разбавляют до 1 л); вторую порцию используют в качестве р-ра сравнения. Закон Бера соблюдается при конц-иях I и II $1,0 \cdot 10^{-7} - 2,4 \cdot 10^{-5}$ г/мл. При объеме пробы воздуха 300 л предельная открываемая конц-ия $1,5 \cdot 10^{-3}$ γ/мл I или II; максим. абс. погрешность $\pm 3,5\%$. Метод специфичен, так как, кроме п-нитрофенола, другие нитро- и хлорфенолы не образуют окрашенных соединений, поглощающих при ~ 625 мμ.

Т. Левин
77380. Об инсектициде E-605 (паратроне). Количественное определение паратриона в торговых препаратах и обнаружение во внутренних органах. Стой-

чева, Абрашева (Върху E-605 (паратрион) — количествено определяне в търговски препарати и доказване във вътрешни органи части. Стойчева Л., Абрашева П.), Научн. тр. Висш. мед. ин-т. София. Эксперим.-теор. катедри, 1955 (1957), 3, № 2, 215—225 (болг.; рез. русск., нем.)

Метод определения E-605 (I), основанный на разложении его до п-нитрофенола (II), модифицирован для анализа торговых препаратов и открытия I во внутренних органах. I извлекают экстракцией измельченных внутренних органов или торговых препаратов при помощи $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (95%) в кислой среде при $40-50^\circ$; спирт. экстракт обрабатывают спирт. р-ром щелочи. Водно-щел. р-р освобождают от $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, подкисляют HCl, экстрагируют II эфиром, а из эфирного р-ра — 1%-ным водн. р-ром Na_2CO_3 ; этот экстракт подкисляют, вновь экстрагируют II эфиром и фотометрически определяют его в форме Na-соли, пользуясь фотометром Пульфриха с фильтром S43. Метод применим при 20—200 γ I (или 10—100 γ II). Из содержимого желудка и рвотных масс I извлекают отгонкой с водяным паром, подкисляют дистиллят и открывают II по лимонно-желтой окраске водно-спирт. р-ра Na-соли. Метод применим в судебной медицинской практике.

Т. Левин
77381. Исследование микроаналитического определения ацетильных групп. Инглис (Some studies in the microanalytical determination of acetyl groups. Inglis A. S.), Mikrochim. acta, 1958, № 2, 228—235 (англ.; рез. нем., франц.)

Проверены алкалиметрич. (Jerie H., Mikrochem., 1952/53, 40, 189) и йодометрич. (Friedrich A., Sternberg H., Biochem. Z., 1936, 286, 20) методы титрования CH_3COOH , образующейся при определении ацетильных групп в производных углеводов. Во втором случае продолжительность кипячения для удаления CO_2 увеличена с 7 до 30 сек. Установлено, что при йодометрич. титровании (ИТ) получаются результаты на $\sim 4\%$ ниже, чем при алкалиметрич. титровании (АТ), если не учитывать значения холостого опыта с соответствующим неацетилированным углеводом. Даже с учетом холостого опыта АТ дает лучшие результаты, чем ИТ. Исследования проводили с фруктозой и тетраацетатом фруктозы по описанному в литературе методу (РЖХим, 1956, 22775) в увеличенной по размерам аппаратуре и при большей продолжительности перегонки CH_3COOH (150 мл за 12 мин.). Гидролиз проводили в щел. р-ре; при этом показано, что лучше применить 5 н. р-р NaOH в CH_3OH , чем 1 н. р-р.

И. Чудакова
77382. Новый реагент для титрований в неводных средах. I. Определение кодеина, хинина, хинидина, папаверина с помощью солянокислотного комплекса хлоризопропилата алюминия. Токар, Шимонь (UJ reagens, vízmentes közegben végzett titrálásokról. I. Kodein, kinin, kinidin, papaverin meghatározása alumíniumklórizopropilát sósavas komplexszel. Tokár Géza, Simonyi István), Magyar kém. folyóirat, 1958, 64, № 3, 94—96 (венг.; рез. нем.)

Авторы нашли, что полученные ими ранее (РЖХим, 1958, 61015) комплексы хлоралкоголятов алюминия с соляной к-той $[(\text{RO})_2\text{Al}-\text{Cl}]\cdot\text{HCl}$, растворенные в безводн. CHCl_3 , ведут себя как одноосновные к-ты и образуют с алкалоидами и подобными основными малорастворимые в неводн. среде соли. Эти соли непригодны для весового анализа, так как немного растворимы в органич. р-рителях. Р-р хлоризопропилата алюминия (I) в безводн. CHCl_3 (другие неполярные р-рители непригодны) применен в объемном анализе для определения кодеина, хинина, хинидина и папаверина. Индикатор (3—4 капли 0,2%-ного р-ра этилового оранжевого или диметилового желтого в

(паратрион) —
препарати и
г. Стойче-
Висп. мед.
1955 (1957), 3

ный на раз-
дифференцирован
открытия и
тракцией из-
говых препа-
ой среде при
спирт. р-ром
 C_2H_5OH , под-
из эфирного
экстракт под-
и фотометри-
ользуясь фо-
од применением
содержимого
гонкой с во-
открывают II
р-ра Na-соли.
ой практике

Т. Леви
coro onпeдe-
me studies in
cetyl groups.
2, 228-235

Микрохим,
А., Sternberg
титровании
и ацетил-
тором случае
ри CO_2 уве-
и йодомет-
ты на $\sim 4\%$
(АТ), если
а с соответ-
Даже с уче-
ультаты, чем
и титраце-
туре методу
о размерам
ности пере-
олиз прово-
лучшие при-
р-р.

И. Чудакова
в неводных
а, хинидина,
о комплекса
Шимонь
itrálásokhoz.
tározása alu-
el. Tokár
m. folyóirat

ее (РЖХим,
алюминия с
воренные в
ные к-ты и
снованиями
ти соли неак-
земного
оризопропи-
ругие непо-
в объемном
а, хицидина
%-ного р-ра
желтого в

диурбеневоле) резко изменяет цвет из лимонно-желтого в красный. Пользуются 0,1 н. р-ром I, титр устанавливают по коденну. За 2 месяца титр меняется на 1-2%. Во время титрования необходимо поддерживать постоянную т-ру или вводить поправку на тепловое расширение р-ра. Для титрования берут навеску алкалода 0,10-0,18 г и растворяют ее в 5 мл дист. воды. Точность определения приблизительно $\pm 1\%$.

И. Криштофори

77383. **Метод хроматографии на бумаге в токсиколо-**
гии. Фишер (Papierchromatographische Verfahren
in der Toxikologie. Fischer Kurt), Chem. Labor
und Betrieb, 1958, 9, № 1, 15—19 (нем.)

Описан метод хроматографии на бумаге для определения алкалоидов, снотворных, ядовитых металлов и некоторых других в-в, который имеет важное значение в судебно-медицинской практике. Метод позволяет обнаружить алкалоиды в кол-ве 10—50 γ. Считают, что для достоверности полученные результаты должны быть подтверждены по крайней мере двумя другими методами анализа. Указаны некоторые ошибки, возможные при использовании метода хроматографии на бумаге.

К. Никонова

К. Никонова

17584. Хроматография и открытие некоторых N-замещенных фенилазенов. Табо, Виль (Chromatographie et détection de certaines phénolazines N-substituées. Tabau Robert Louis, Vigne Jacques Paul), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 4, 458 (франц.)

При разделении N-замещенных фентиазинов (I) методом распределительной хроматографии на бумаге получаются невоспроизводимые результаты вследствие избыточного содержания H_2O в бумаге. Хорошие результаты получаются при хроматографировании в текучем потоке на увлажненной и высушенной в воздухе в течение 12 час. бумаге ватман № 1 с помощью буферной смеси: CH_3COCH_3 — 1 M p-p CH_3COONa — 1 M p-p CH_3COOH (10 : 20 : 5) при 20°. Скорость движения фронта 25 см за 5 час. Для открытия на хроматограмме применялись следующие методы: 1) проявление (II) патионами J_2 или Bz_2 (чувствительность 10 γ/cm^2); 2) П йодно-висмутовым реактивом (РЖХИМ, 1956, 22792) (красно-оранжевые пятна — чувствительность 20 γ/cm^2); 3) флуоресценция в УФ-свете; 4) фотография при 2537 Å (после П бромом) (чувствительность 5 γ/cm^2). Приведены значения R_f для 8 I, применяемых в терапии. Л. Булавин

Л. Булавин

77385. Систематический ход анализа для идентификации токсических лекарств, ядов и наркотиков методом спектрофотометрии в ультрафиолетовой области. Бадфорд, Браккетт (Systematic procedure for the identification of dangerous drugs, poisons, and narcotics by ultraviolet spectrophotometry. Bradford Lowell W., Brackett James W.), *Mikrochim. acta*, 1958, № 3, 353—382 (англ.; рез. нем., франц.)

Анализ основан на разделении токсич. в-в и наркотиков на группы путем растворения в соответствующих р-телях и спектрофотометрич. исследовании полученных р-ров. Приведены длины волн максим. поглощения в интервале 215—400 мμ, величины оптич. плотности (ОП) (при конц-ии 1 γ/мл.), хим. и фирменные названия, применявшиеся конц-ии и степень извлечения для 30 в-в, растворимых в 50%-ном C₂H₅ОН, 32 в-в, растворявшихся в боратном буферном р-ре, рН 9,4, 32 в-в, растворявшихся в 0,1 M H₂SO₄, и 6 в-в, растворявшихся в 0,1 M H₂SO₄, насыщ. р-ре NaHCO₃ в боратном буферном р-ре, рН 9,4, а также перечислены в-ва, не обладающие специфич. поглощением в области 220—400 мμ в средах указанных р-телей, и в-ва, подвергавшиеся ионизации, сопровождающейся

ся изменением поглощения при употреблении в качестве р-ителей 0,1 М H_2SO_4 и 0,2 М р-ра NaOH . В числе упомянутых выше в-в 166 органич. соединений 25 растительных материалов и 4 продукта обмена человеческого организма. Для идентификации этих в-в к 1 мл водн. р-ра, содержащего 100–500 $\mu\text{м/л}$ в-ва, прибавляют 1 мл насыщ. водн. р-ра NaH_2PO_4 и экстрагируют 25 мл CHCl_3 . Слои разделяют, органич. слой встряхивают с 2,5 мл 0,064 М NaOH , разделяют органич. и водн. слои, органич. слой выпаривают, растворяют остаток в 4 мл 50%-ного $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и определяют ОП. рН водн. слоя доводят до 9 боратыми буферным р-ром и определяют ОП. Водн. слой, полученный после первой экстракции, обрабатывают твердым NaHCO_3 , доводя рН до 8, и встряхивают с 25 мл CHCl_3 . Органич. слой встряхивают с 4 мл 0,1 М H_2SO_4 и определяют ОП водн. слоя, а также водн. слоя с рН ~ 8 .

Т. Левин

77386. Применение флоризила в качестве адсорбента для веществ основного характера. Асатур, Далглиш (Florisol as an adsorbent for basic substances. Asatoor A., Dalglish C. E.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1717—1718 (англ.)

Изучена пригодность флоризила (I) (силикагель, содержащий MgO) в качестве адсорбента для оснований. I (100—200 меш) очищали, перемешивая с 2%-ной CH_3COOH , жидкость декантировали, I промывали водой и вносили в стеклянную трубку. Колонку с $(1,5 \times 8 \text{ см})$ промывали водой, помещали в зерншей ее части прокладку из стеклянного волокна и вносили 25 мл р-ра изучаемого в-ва ($0,0005 M$), pH которого доводили до 4 при помощи CH_3COOH . Затем колонку промывали водой, объединяли фильтрат с промывными водами, элюировали 50 мл 20%-ного р-ра пиридина в 2%-ной CH_3COOH и водой. Элюат объединяли с промывными водами; элюат и фильтрат выпаривали в вакууме при $<80^\circ$, остатки растворяли в воде и удаляли пиридин вторичным выпариванием. В полученных р-рах определяли рибофлавин флуориметрически при pH 7, кодеин — фотометрически в среде 0,1 н. HCl при 284 м μ , остальные в-ва — описанным ранее методом (РЖХим, 1957, 12198; 1958, 1948). Установлена возможность легкого отделения основных аминокислот от других аминокислот и биогенных аминов от их исходных соединений или продуктов метаболизма неосновного типа. В описанных условиях ксантин, гуанин и птозин адсорбируются лишь частично.

Т. Левин

77387. О хроматографическом разделении на бумаге тритионов. Йироусек (Über papierchromatographische Trennung von Trithionen. Jirousek L u d ě k). Naturwissenschaften, 1958, 45, № 9, 211—212 (нем.).

Хроматографическое разделение тритионов (I) осуществляют нисходящим методом на бумаге ватман № 1, пропитанной 30%-ным *p*-ром формамида в этаноле или 20%-ным *p*-ром керосина (фракция, кипящая при 190—200°) в петр. эфире. Подвижной фазой в 1-м случае является петр. эфир, а во 2-м — 80%-ный этанол. I улетучиваются с бумагой вместе с *p*-рителем, поэтому камера обязательно должна быть насыщена парами *p*-рителя. Для получения более четкой и сохраняющейся долгие время хроматограммы бумагу по окончании разделения смачивают смесью 1%-ного *p*-ра $\text{Fe}(\text{CN})_3$ и 10%-ного *p*-ра FeCl_3 в отношении 1:1, а затем стабилизируют разб. HCl и промывают водой. I катализируют процесс образования берлинской лазури, и окраска пятен получается более интенсивной, чем фона. Первый вариант удобнее для разделения I с небольшими алифатич. заместителями, второй — для разделения I с тяжелыми ароматич. заместителями. Вместо величин R_f определены отношения ско-

рости движения компонент к скорости движения 2,3-дифенилтритона (R_{DPHT}). Приведены значения R_{DPHT} для 9 производных I при обоих вариантах разделения.

Ю. Лянде

См. также раздел *Общие вопросы* (выпуск Биологич. химия) и рефераты: Анализ болотного газа 77097; крови 78163; лекарственных препаратов 78694, 78697, 78723, 78730, 78733, 78734, 78736, 78738—78743; изомеров

диметона 78854; смол 79013; каменноугольного крео-
тового масла 79039; жиров 79167, 79175; алкилбензо-
сульфонатов 79203; жирных к-т 79180; сахаров 79242;
зерна 79329; молока 79422, 79424, 79426, 79427; табака
79497. Определение: жира 79157; бензина 79166, 79168;
жирных спиртов 79202; альдегидов в вине 79286; кис-
лотности вина 79297; тяжелых металлов в напитках
79303; красителей в пищевых жирах 79456; *n*-оксобо-
зойной к-ты 79502

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ

Редактор А. И. Саратов

77388. Люминесцентный γ -спектрометр на фотоэлектронном умножителе типа ФЭУ-19 и кристалле $CsI(Tl)$. Сумбаев О. И., Константинов А. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та метрол., 1957, вып. 30 (90), 117—131

Описаны методика отбора фотоумножителей для использования их в γ -спектрометре, а также метод выбора наиболее выгодного режима питания их. Показано, что обычно используемый режим равномерного распределения напряжения между диодами не является оптимальным. Применение кристалла $CsI(Tl)$ вместо обычно используемого кристалла $NaI(Tl)$ позволяет получать пики полной энергии (фотопики) значительно более интенсивными, что связано с большим атомным номером Cs. Кроме того, кристаллы $CsI(Tl)$ химически стойки и негигроскопичны. Приведены спектры излучения Zn^{65} , Co^{60} , Na^{24} и In^{114} , снятые с помощью описанного прибора.

Г. Радзиевский

77389. Усовершенствованный спектрометр для ядерного магнитного резонанса. Мейс, Мур, Шульман (Improved N-MR spectrometer. Nuclear magnetic resonance. Mays J. M., Moore H. R., Shulman R. G.), Rev. Scient. Instrum., 1958, 29, № 4, 300—302 (англ.)

Описан усовершенствованный спектрометр для ядерного магнитного резонанса типа Паунда — Найта — Уоткинса. Уменьшение частотной флуктуации в 5—10 раз (основного недостатка спектрометров данного типа) достигнуто автоматич. регулированием ухода частоты по отношению к частоте кварцевого генератора и применением частотного дискриминатора на двух кварцах; кроме того, обращено внимание на конструкцию всей системы (монтаж, экранирование и т. д.). Спектрометр стабильно работает при напряжении 0,01 в на катушке с образцом, которое почти на порядок ниже применяемого ранее. Приведена полная электронная схема спектрометра. Спектрометром измеряется чистый сигнал поглощения без примеси дисперсии и магнитная восприимчивость.

В. Глазков

77390. Новый инфракрасный спектрофотометр с большими возможностями. Делиль (Un nouveau spectrophotomètre à infrarouge de grandes performances. Delille J.), Mesures et contrôle industr., 1958, 23, № 251, 283—294 (франц., рез. англ.)

Подробное описание двухлучевого ИК-спектрофотометра «нулевого» типа IR-4 фирмы Бекман. Двойной монохроматор со сменными призмами (LiF , CaF_2 , KBr , $CsBr$, $NaCl$) обеспечивает практич. отсутствие ($<0,1\%$) рассеянного света даже в области 15 μ . Запись спектра производится в координатах длина волны — прозрачность или длина волны — оптич. плот-

ность. При этом шкала поглощений на записи может быть установлена 0—100%; 0—10% и 90—100%. Приемником служит вакуумная термодара сопротивлением 2 ом. Частота переключений световых пучков равна 11 гц. Сервосистема регулировки ширины щелей поддерживает уровень сигнала примерно постоянным по спектру. Разрешение составляет 0,01 μ при 10 μ . Время записи спектра от 1 до 15 μ (призма $NaCl$) может быть доведено до 3 мин., хотя оптимальной величиной считается 15 мин. Точность определения прозрачности составляет 1% при двухлучевом режиме работы и 0,5% при переходе на однолучевой режим.

В. Дианов-Клоков

77391. Двухлучевой инфракрасный микроспектрометр. Форд, Прайс, Сидс, Уилкинсон (Double-beam infrared microspectrometer. Ford M. A., Price W. C., Seeds W. E., Wilkinson G. R.), J. Opt. Soc. America, 1958, 48, № 4, 249—254 (англ.)

Описывается двухлучевой ИК-микроспектрометр, позволяющий исследовать волокна в поляризованном свете. Исследуемый образец и кювета сравнения попеременно вводятся в световой пучок синхронно с переключением сигналов от соответствующих световых пучков. Определение отношения интенсивностей после разделения сигналов от образца и сравнения производится потенциометрически. Автоматич. регулирование ширины щели осуществляется сервосистемой. Отражательный микроскоп с численной апертурой 0,72, при хорошем согласовании с апертурой монохроматора, дает 10-кратное увеличение исследуемого объекта.

В. Дианов-Клоков

77392. Спектрограф дальней инфракрасной области для использования от призмной области спектра до волн около 1 мм. Йосинага, Фудзита, Минами, Мицуниси, Этьен, Ямада (Far infrared spectrograph for use from the prism spectral region to about 1-mm wavelength. Yoshinaga H., Fujita S., Minami S., Mitsuishi A., Oetjen R. A., Yamada Y.), J. Opt. Soc. America, 1958, 48, № 5, 315—325 (англ.)

Описывается вакуумный спектрометр со сменными решетками для дальней ИК-области от 18 μ до ~ 1 мм. Оптич. схема его повторяет установку Черни — Терра. Источниками излучения служат Pt-накаливаемый лент (коротковолновая область) и Hg-лампа высокого давления. Приемники типа Голея имеют алмазное и кварцевое окна соответственно. В связи с необходимостью определения коэф. отражения и пропускания твердых образцов сконструированы спец. держатели. Для исследования газов предусмотрена многоходовая кювета. Устранение помех от коротковолнового излучения осуществляется фильтрами. Спектры записываются на самопишущем потенциометре; усилитель

ального криво-
а; алкилбензо-
сахаров 79242;
79427; табачн-
а 79166, 79168;
не 79296; кино-
а в напильник
56; п-оксибен-

записи может
—100%. При-
сопротивле-
ловых лучей
ширины щелей
о постоянном
и при 10 м.
призма NaCl)
оптимальной
определения
евом режиме
чевой режим.
ианов-Клоков
оспектрометр.
(Double-be-
M. A., Price
R.), J. Opt.
англ.)

ктрометр, по-
ризованном
внения попо-
ноно с пере-
ностей после-
нения прои-
регулируе-
системой. От-
ертурой 0,72,
монокромато-
ного объекта.
ианов-Клоков
ной области
асти спектра
дзита, Ми-
(Far infrared
spectral region
а H., Fuji-
tjen R. A.,
58, 48, № 5,

о сменными
м до ~1 м.
ерни — Тер-
акаливаем
па высокого
алмазное и
с необходи-
пропускании
держатели
ногоходова
нового излу-
ры записи
; усилитель

сигнала обычного типа. Воспроизводимость установки длины волны составляет $1/5000$; разрешение $0,5 \text{ см}^{-1}$ по всему спектральному диапазону. В. Дианов-Клоков

77393. Регистрирующий фотоэлектрический спектрофотометр. Лиллер (A direct-recording photoelectric spectrophotometer. Liller William), Publ. Astron. Soc. Pacif., 1957, 69, № 411, 511—517 (англ.)

Описывается фотоэлектрич. спектрофотометр к телескопу, позволяющий сканировать участок спектра $3400-7000 \text{ Å}$ (при 2 сменных приемниках до 12000 Å). Монохроматор с решеткой (600 штрихов на 1 мм) имеет идентичные коллиматорную и фокусирующую системы по Ньютону с относительным отверстием $1:5$. При работе с более светосильным телескопом перед входной щелью ставится соответствующая отрицательная кварцевая линза. Приемниками служат 20-каскадный фотоумножитель Lallemand ($3200-7000 \text{ Å}$) и 16-каскадный фотоумножитель Farnsworth Electronic Co с CsO-Ag-фотокатодом (до 12000 Å). Для уменьшения влияния нежелательных порядков перед вторым фотоумножителем расположен фильтр, отсекающий излучение с $\lambda < 5600 \text{ Å}$. Спектрофотометр используется для точного фотометрирования спектров различных астрономич. объектов. В. Дианов-Клоков

77394. Современные спектральные анализы материалов сталеплавильных заводов. Мантерфилд (Modern spectrographic analysis of steel works materials. Manterfield D.), Instrum. Practice, 1958, 12, № 4, 359—366 (англ.)

Описана конструкция квантометра с прямым отсчетом конц-ни P, Si, Ni, Cr, Sn, Cu, Mo, Al, Ti, V, Pb, Co, W и B в сталях и SiO_2 , Fe, CaO, P_2O_5 , MnO, MgO в шлаках. Возбуждение спектра осуществляется в источнике с переменными параметрами, позволяющими получить разряд в искровом и дуговом режиме. В спектрометре используется $1,5\text{-м}$ решетка с 9800 штрихами на 1 см и дисперсией $6,95 \text{ Å}$ в первом и $3,5 \text{ Å}$ во втором порядке. Интенсивность спектральных линий измеряется фотоумножителями. Регистрирующая система состоит из емкостного интегратора. Разряд конденсатора модулируется, усиливается широкополосным усилителем и регистрируется самописцем. Описан способ калибровки и работы на приборе. Анализ C, S, P в сталях проводится в вакууме в УФ-области на флюоритовом монохроматоре Хильгера. Для возбуждения спектра используется низковольтный разряд, активизируемый высоковольтной искрой. Излучение разлагается в спектр тремя флюоритовыми призмами. Дисперсия спектрометра в области 1775 Å составляет 6 Å/мм . Регистрация линий C ($1657,0 \text{ Å}$), P ($1782,8 \text{ Å}$), S ($1820,4 \text{ Å}$) и Fe ($1713,0 \text{ Å}$) осуществляется фотоумножителем типа ЕМ1. В. Лыгин

77395. Монохроматор на основе использования границы полного внутреннего отражения. Хаммер, Ломан (Ein Monochromator auf der Basis der Totalreflexionsgrenze. Hammer O., Lohmann A.), Optik, 1958, 15, № 1, 30—34 (нем.)

Пучок света разлагается призмой в спектр. Лучи различных длин волн, проходящие через призму, частично выходят и частично отражаются внутрь призмы. Для выделения желаемой области спектра подбирается форма призмы, среда на границе и угол падения лучей на призму, необходимые для полного внутреннего отражения других лучей спектра. В описанной конструкции монохроматора коротковолновая часть спектра отражается на границе призмы стекло — фенол, а длинноволновая часть — на границе другой призмы стекло — воздух. Полуширина полосы пропускания такого монохроматора при пропускании 65% составляет $300-400 \text{ Å}$. В. Лыгин

77396. Узкополосовой оптический фильтр для выделения спектральной области 4245 Å . Торн, Уоррен (A narrow-band optical filter to isolate the 4245 Å spectral region. Thorne R. P., Warren R. F.), J. Scient. Instrum., 1958, 35, № 5, 186 (англ.)

Фильтр состоит из 10 чередующихся слоев ZnS и криолита толщиной в $1/4$ волны, нанесенных на стеклянную подложку. Излучение в области $< 3900 \text{ Å}$ поглощается р-ром NaNO_2 , а при $> 5000 \text{ Å}$ — р-ром медно-аммиачной соли серной к-ты. Пропускание 66% при полуширине полосы 75 Å .

В. Лыгин

77397. Работа спектрофотометра Перкина-Эльмера, модель 21, в спектральной области бромистого цезия ($15-38 \text{ м}$). Анакреон (The performance of the P-E model 21 in the cesium bromide region ($15-38 \text{ м}$). Anacreon Robert E.), Perkin-Elmer Instrum. News Sci. and Ind., 1958, 9, № 2, 9—10 (англ.)

Рассматривается использование в спектрофотометре Перкина — Эльмера, модель 21, призмы CsBr. Для ослабления рассеянного света (составляющего 4% около 30 м и $> 40\%$ при 38 м) применен метод остаточных лучей и соответствующие 2 зеркала смонтированы позади выходной щели монохроматора (одно — из LiF, другое — из CaF_2). Этот метод дал почти такие же результаты, как и использование спец. полиэтиленовых и AgCl-фильтров; около 37 м рассеянный свет составлял $\leq 4\%$. Приведены спектры аммиака и бромбензола в области $15-38 \text{ м}$.

В. Дианов-Клоков

77398. Кожух горелки к приставке для пламенной фотометрии к спектрофотометру Бекман DK-2. Гудинаф (Burner mantle for flame attachment of Beckman DK-2 spectrophotometer. Goodenough Robert D.), Chemist-Analyst, 1957, 46, № 4, 103 (англ.)

Для защиты зеркал от брызг в приставке пламенного фотометрирования к спектрофотометру Бекман DK-2 на горелке установлена трубка-кожух из прозрачного кварца.

В. Дианов-Клоков

77399. Анализ следающей системы двухлучевых инфракрасных спектрометров. Грибов Л. А., Приборы и техн. эксперимента, 1958, № 2, 65—69

Выведено дифференциальное уравнение следающей системы двухлучевого ИК-спектрометра типа ИКС-2 (14). На основе анализа его решения указан практич. способ выбора оптимального режима работы прибора. Сделана попытка определить характер искажений, вносимых усилительно-регистрирующей частью прибора в определение длин волн полос поглощения, полуширины и интенсивности. Указан способ определения рабочего диапазона скоростей сканирования.

Резюме автора

77400. Новая конструкция держателя кювет фотоэлектрориметра ФЭК-М. Узун А. Т., Стужов Л. А., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 4, 500—501

Дюралюминиевый держатель, позволяющий вынимать кюветы за боковые грани, имеет 3 площадки для кювет, расположенные под углом 120° . Кюветы крепятся с наружной стороны каждой площадки пружинным зажимом. Для замены держателя старой конструкции новым необходимо вывинтить зажимный винт и сменить ограничительные стойки, предварительно установив фиксаторное кольцо.

В. Лыгин

77401. О новом фотоэлектрическом приборе для исследования поляризации флуоресценции. Кечкемети, Гарья, Шалкович (Über eine neue photoelektrische Messeinrichtung zur Untersuchung der Fluoreszenzpolarisierung. Ketskeméty I., Gargya L., Salkovits E.), Acta phys. et chem. Szeged, 1957, 3, № 1-4, 16—20 (нем.)

В качестве источника света для возбуждения флуоресценции используется Hg-лампа НВО-500. Поляризатором служит поляризационная пленка, анализатором — призма Воластона. Система диафрагм выделяет узкий пучок света, который после прохождения через призму разделяется на 2 различно поляризованных луча, каждый из которых отражается зеркалом на катод двух фотоумножителей типа 1Р21. Сигналы с фотоумножителей регистрируются на экране катодного осциллографа. При толщине слоя исследуемого в-ва 0,001 см ошибка определения степени деполаризации составляет $< 1\%$.

В. Лыгин
77402. Статистическое изучение инструментальной ошибки при работе с фотоэлектрическими колориметрами ФЭК и ФЭК-М¹. Пинес В. Г., Налимов В. В., Генштафт С. А., Тр. Комис. по аналит. химии, АН СССР, 1958, 8(11), 278—284

Для колориметра с гальванометром чувствительностью $0,3 \cdot 10^{-7}$ а средняя ошибка повторных измерений $\sigma_b = 0,0011$ (в единицах оптич. плотности) целиком определяется ошибкой отсчета, а при гальванометре с чувствительностью $1,7 \cdot 10^{-6}$ а $\sigma_b = 0,0018$ определяется чувствительностью гальванометра. Показано, что ошибка, обусловленная изменением показаний прибора за большой промежуток времени, может быть исключена только при помощи контрольных эталонов, а не посредством многократно повторенных измерений, выполняемых за короткий промежуток времени. В. Л.

В. Лыгин
77403. Колориметрические методы в лаборатории. Часть III. Методы основанные на измерении цвета. Лорд (Colorimetric methods in the laboratory. Part III. Methods depending on the measurement of colour. Lord Mary P.), Lab. Practice, 1958, 7, № 3, 153—155 (англ.)

Обзор. Библ. 5 назв. Часть II см. РЖХим, 1958, 60779.

В. Лыгин
77404. Самобалансирующий лабораторный дифференциальный рефрактометр. Пентер, Ноллер (Self-balancing laboratory differential refractometer. Penther C. J., Noller G. W.), Rev. Scient. Instrum., 1958, 29, № 1, 43—46 (англ.)

Для исключения утомительных визуальных отсчетов отклонения луча применена система автоматич. установки фотоэлемента, регистрирующего преломленный луч. Фотоэлемент устанавливается на пути луча сервомотором после усиления сигналов с фотоэлемента. Отклонение луча определяется по числу оборотов винта каретки, на которой укреплен фотоэлемент. Точность определения показателя преломления $5 \cdot 10^{-7}$. Рефрактометр предназначен для анализа фракций при дистилляции, определения конц-ии бесцветных р-ров исследования седиментационных равновесий, а в соединении со светорассеивающей аппаратурой может применяться для определения мол. веса высокомолекулярных соединений.

В. Лыгин
77405. Исследование в области микроденситометрии. Вустер, Фашам (Studies in microdensitometry. Wooster W. A., Fasham J. A. L.), J. Scient. Instrum., 1958, 35, № 5, 153—156 (англ.)

Проведен выбор оптимальных условий фотометрирования рентгенограмм порошков (РП), в-в с преимущественной ориентировкой (ПО), монокристаллов и диффузных отражений. Для РП скорость записи должна быть $\geq 1,1$ мм/мин. Величина расходимости светового пучка сильно не сказывается на фотометрич. кривой. Рентгенограммы от в-в с ПО с почти круговыми отражениями рекомендуется фотометрировать по всей окружности отражения с небольшими колебаниями светового пучка вдоль радиуса отражения. Фотометрирование рентгенограмм с ПО, полученных при цилиндрич. установке (линейное расположение отражений), проводится построением плоских карт путем много-

кратного фотометрирования в параллельных направлениях. Для определения интегральных значений монокристаллических отражений к микрофотометру добавляется механич. система развертки, включающая механизм движения рентгенограммы и электрич. интегрирующее устройство, которое выдает линейную интегральную плотность почернения вдоль направления развертывания. Плоские фотометрич. карты диффузных отражений набираются из комплекса линейных микрофототраграмм вдоль направлений, отстоящих друг от друга на 0,5 мм.

А. Бабад-Захрани
77406. Электронограф с вспомогательным электронным лучом для нагревания массивных препаратов. Рикке (Über ein Elektronenbeugungsgerät mit Hilfselektronenstrahl zum Erhitzen massiver Präparate. Riecke W. D.), Z. wiss. Mikrosk., 1958, 63, № 7, 427—449 (нем.)

Описано вспомогательное приспособление к электронному микроскопу UM-100 Сименс-Гальске для электронографии. исследования р-ций в поверхностном слое при термич. обработке образцов. Приспособление представляет собой длиннофокусную линзу с подвижным держателем образца для проведения дифракционного исследования на отражение и в проходящих лучах. Нагревание образца производится электронной бомбардировкой от дополнительного источника электронов. Предусмотрено приспособление для снятия заряда с образца. Т-ра образца измеряется термометром. Приведены электронограммы образца монокристалла Си при термич. обработке при 20—960°.

В. Лыгин
77407. Электронограф для исследования строения молекул труднолетучих соединений. Акиншин П. А., Виноградов М. И., Данилов К. Д., Левкин Н. П., Мартинсон Е. Н., Рамбиди Н. Г., Спиридонов В. П., Приборы и техн. эксперимента, 1958, № 2, 70—74

Описан электронограф. для исследования строения молекул труднолетучих соединений в газовой фазе. Объектами исследования могут быть в-ва с т-рой испарения до 2500°. Прибор оснащен испарителем, в котором ампула с исследуемым в-вом нагревается электронной бомбардировкой; бронированной электронной пушкой и секторным устройством, что существенно отличает его от известных приборов. Описаны приемы защиты эмульсии фотопластинок от действия световой радиации испарителя при съемке электронограмм паров при высоких т-рах.

Резюме авторов
77408. Десорбция переменным полем. Улучшенная техника проекционной эмиссионной микроскопии. Купер, Мюллер (Field desorption by alternating fields. An improved technique for field emission microscopy. Cooper Earl C., Müller Erwin W.), Rev. Scient. Instrum., 1958, 29, № 4, 309—312 (англ.)

Описана конструкция электронного микроскопа-проектора с переменным электрич. полем. На анод колбы проектора подается постоянное напряжение 40 кВ, которое вместе с переменным напряжением 40 кВ в полупериод полупериода создает поле у поверхности наконечника катода, достаточное для удаления сорбированных поверхностью газов без нагревания катода. Электронное изображение наблюдается в течение отрицательного полупериода. Такой способ не приводит к разрушению структуры в-ва катода и позволяет исследовать адсорбционные и коррозионные процессы при пониженных т-рах. Приведены электронные микрофотографии поверхностей остриев катода, изготовленных из W, Ni, Fe, Cu при термич. обработке и десорбции в электрич. поле.

В. Лыгин
77409. Наклоняемый предметный столик в микроскопу. Глики Н. В., Кристаллография, 1958, 3, № 2, 243—245

Описана конструкция наклоняемого предметного столика к поляризационному микроскопу МП-3. Столик предназначен для исследования кристаллографич. и минералографич. объектов в проходящем и отраженном свете и для установки объекта при микро- и макрофотографировании. Основными частями столика являются переходная каретка для крепления столика на штативе микроскопа, узел для наклона и собственно столик. Угол наклона столика вокруг оси, лежащей в плоскости симметрии микроскопа и перпендикулярной к оптич. оси, не ограничен. Угол наклона вокруг другой оси 55°.

В. Лыгин
77410. Разработка нового метода обнаружения течи в вакуумных системах и в аппаратах высокого давления. Давтян О. К., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 4, 935—936 (рез. англ.)

Для обнаружения течи в установках вакуума и давления используется температурный эффект окисления H_2 на Pt- или Pd-катализаторе, который служит индикатором. При зондировании H_2 в широких пределах давления изменение т-ры индикатора наблюдается визуально — по внезапному накаливанию катализатора, а лишь при давл. $\leq 10^{-2}$ мм рт. ст. — с помощью термомпары. Возможны 2 модификации метода: либо Pt(Pd)-спираль в стеклянном баллоне припаивается к системе, которая обдувается снаружи H_2 , либо система наполняется H_2 при давлении несколько больше атмосферного, а баллон с Pt(Pd)-спиралью, снабженный капиллярным зондом и соединенный с водоструйным насосом, передвигается вдоль системы, засасывая H_2 вместе с воздухом. Спираль нагревается током до едва заметного каления, и на появление H_2 реагирует мгновенной вспышкой. Прибор работает практически безупречно и позволяет обнаружить любую течь в течение нескольких секунд.

З. Фиякель
77411. Вакуумный потокоммер. Басалаев М. И., Басалаева Н. Я., Приборы и техн. эксперимента, 1958, № 2, 75—78

Описан прибор для измерения потока газа, рассчитанный для применения в вакуумной технике. Принцип действия прибора основан на измерении пропорционального потоку газа величины перепада давления на диафрагме, через которую проходит этот поток. Перепад давления измеряется величиной тока в мостиковой схеме, двумя плечами которой служат два идентичных манометра сопротивления, установленные по обе стороны диафрагмы.

Резюме авторов
77412. Прогресс в области диффузионных масляных насосов и установок для откачки. Хефер (Progrès dans les domaines des pompes à diffusion d'huile et des postes de pompage. Haefler René), Rev. univers. mines, 1958, 14, № 1, 21—29 (франц.)

Обзор работ лаборатории фирмы Бальцер. В конструкцию диффузионных масляных насосов (ДМН) внесены изменения, обеспечивающие более умеренный нагрев масла на дне насоса, быструю очистку масла от летучих продуктов разложения или окисления и фракционирование масла при переходе из наружной камеры к центру. Все это позволило достичь вакуума до $2,5 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. вместо обычного предела 10^{-6} мм рт. ст., обеспечить работу ДМН при худшем форвакууме, чем обычно, и пропускать воздух через нагретый ДМН без ухудшения конечного вакуума. На базе ДМН новой конструкции разработаны установки для откачки до 10^{-8} мм рт. ст., которые могут работать на форвакуумный резервуар при выключенном форвакуумном насосе или обеспечить быструю откачку от атмосферного давления благодаря откачке через нагретый ДМН, а также вакуумные установки без вентилей.

А. Лихтер
77413. Манометр с колеблющимся конденсатором. Уильямс, Ивсон (A vibrating condenser manome-

ter. Williams J. L., Eveson G. F.), J. Scient. Instrum., 1958, 35, № 3, 97—99 (англ.)

Манометр разработан для измерения переменных давлений воздуха величиной 0—0,2 атм в производственных условиях. Один из электродов конденсатора прикреплен к диафрагме, vibrating под действием тока, пропускаемого через катушку с частотой 50 гц, а другой представляет собой дно сильфона, соединенного с источником давления. Диаметр электродов 4 см, начальный воздушный зазор 1,5—3 мм, перемещение сильфона 1,5—2 мм. На конденсатор подается напряжение ~ 100 в, сигнал конденсатора усиливается и подается на осциллограф. Колебания на осциллографе имеют синусоидальную форму. Амплитуда их обратно пропорциональна квадрату расстояния между электродами.

А. Лихтер

77414. Усовершенствованная аппаратура для измерения вязкости газов по Ренкину. Харт, Ширниц (Verbesserte Versuchsanordnung zur Messung der Zähigkeit von Gasen nach Rankine. Hart H., Schirwitz H.), Exptl. Techn. Phys., 1957, 5, № 4, 173—175 (нем.)

Предложено заменить в вискозиметре Ренкина (В) (Eucken, Suhrmann, Physikalisch-Chemische Praktikumsaufgaben. 3. Aufl. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1952, S. 174) нижнюю косую трубку простым полужолезевым коленом. В новом В исключена возможность разрыва ртутной капли и попадания ее в измерительный капилляр. Весь В заключен в стеклянный кожух, что позволяет проводить измерения при различных т-рах.

А. Лошманов

77415. Применение интерферометров с двумя кристаллами для измерения коэффициента поглощения ультразвука в жидкостях. Муса (Two-crystal interferometric method for measuring ultrasonic absorption coefficients in liquids. Musa R. S.), J. Acoust. Soc. America, 1958, 30, № 3, 215—219 (англ.)

Описывается метод измерения коэф. поглощения ультразвука α в жидкостях с помощью интерферометра с двумя идентичными кварцевыми пластинами: излучающей и приемной. Измеряя напряжение V на приемной пластине, расположенной строго параллельно излучающей, при ее плавном перемещении можно вычислить α , пользуясь ф-лами, приведенными в работе. Если αr — мало (r — расстояние между излучателем и приемником), справедливо соотношение $th^{-1}(R) = \alpha r + \beta$, β — постоянная и $R = V_n/V_m$, где V_n — показание вольтметра, соединенного с приемником, при расстоянии до излучателя r и V_m — то же при расстоянии $r + \lambda/4$, λ — длина волны ультразвука. Если αr велико ($\alpha r > 3$), расчет ведется по ф-ле $\ln V = \alpha r + \text{const}$. Воспроизводимость данных $\sim 3\%$; полученные величины α хорошо согласуются с литературными данными. Описывается устройство аппаратуры, методика расчета и графически изображаются результаты измерения α в смесях бутанол-циклогексан различного состава при 24°.

Б. Кудрявцев

77416. Измерение магнитной восприимчивости жидких металлов. Вертман А. А., Самарин А. М., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 309—310

В неоднородном поле электромагнитного помещена печь с нагревателем в виде графитовой трубки. Внутри печи находится корундовый тигель с образцом исследуемого сплава, который подвешен на W-нити к коромыслу микроаналитич. весов с электромагнитным противовесом. Т-ра жидкого металла измеряется Pt-PtRh-термопарой, либо оптич. пирометром, либо по т-ре нагревателя. На этой установке в относительных единицах измеряется зависимость магнитной восприимчивости жидких сплавов от состава до т-ры 1700°.

А. Лихтер

77417. Применение электронного умножителя для повышения чувствительности масс-спектрометра. Андреев М. Г., Приборы и техн. эксперимента, 1958, № 2, 53—56; исправление, № 3, 120

Описан опыт повышения чувствительности масс-спектрометра МС-3 с помощью электронного умножителя в качестве счетчика ионов и радиотехнич. аппаратуры промышленного изготовления для регистрации импульсов. Производилось сравнение эффективности счета различных ионов.

77418. Диссоциация молекулярных ионов в тонких пленках. Уайт, Рорк, Шеффилд (Molecular ion dissociation by thin films. White F. A., Rourke F. M., Sheffield J. C.), Rev. Scient. Instrum., 1958, 29, № 2, 182 (англ.)

Сообщение о полной диссоциации мол. ионов на ионы составляющих атомов при взаимодействии ионного пучка с тонкой (~ 100 Å) пленкой органич. в-ва, расположенной в фокусе первого магнитного анализатора 3-ступенного масс-спектрометра.

77419. Дифференциальный калориметр для измерения активности препаратов по их γ -излучению. Аглинцев К. К., Хольнова Е. А., Тр. Всес. н.-и. ш.-та метрол., 1957, вып. 30 (90) 25—36

Описаны принцип действия и устройство 4 дифференциальных шаровых γ -калориметров разных размеров для измерения активности препаратов, а также метода работы с ними (градуировка, измерение активности, оценки ошибок). В качестве термостатов для калориметров использовались большие Си-блоки. Выведены закон распределения т-ры в шаре при нагревании его постоянно действующим источником тепла и точные выражения для поглощенных компонент первичного и однократно рассеянного излучений. Приближенные выражения получены для двукратно и многократно рассеянного излучения. Проведено сравнение расчетов поглощения с ранее опубликованными данными (РНХИм, 1956, 6072, 6073). Измерена активность двух препаратов Co^{60} .

77420. Развитие сцинтилляционных счетчиков. Ханле, Шнейдер (Neuere Entwicklung des Szintillationszählers. Hanle W., Schneider H.), Z. angew. Phys., 1958, 10, № 5, 228—248 (нем.)

77421. Новые жидкие сцинтилляторы. Протопопов Х. В., Арсланов Х. А., Бутомо С. В., Тимофеева Т. В., Приборы и техн. эксперимента, 1958, № 2, 24—28

Исследовалась возможность применения метилантрацилата, эфиров β -нафтола и других весьма доступных в-в в качестве активаторов для жидких сцинтилляторов. Обнаружено значительное повышение сцинтилляционной эффективности р-ра метилантрацилата в толуоле при введении нафталина. Для удаления кислорода из жидких сцинтилляторов успешно применен CO_2 . После удаления кислорода эффективность р-ра 2,5 г/л метилантрацилата в смеси, состоящей из 3% метанола, 15% нафталина и 82% толуола, в 1,26 раза выше эффективности эталонного р-ра 5 г/л терфенила в толуоле.

77422. О фотолуминесцентных характеристиках и относительных интенсивностях сцинтилляций пластических сцинтилляторов с производными антрацена. Черкасов А. С., Тищенко Г. А., Волдайкина К. Т., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 3, 344—347

Измерены относительные интенсивности сцинтилляций (ОИС) пластич. сцинтилляторов на основе полистирола, содержащих различные производные антрацена. Изучены их флуоресцентные характеристики. Показано, что в ряде исследованных соединений ОИС определяется главным образом квантовым выходом

дом флуоресценции. Наиболее высокие квантовые выходы флуоресценции и ОИС имеют сцинтилляторы мезоарилпроизводными антрацена.

77423. Определение периодов полураспада радиоактивных изотопов с помощью двойного статического калориметра. Шиманская Н. С., Приборы и техн. эксперимента, 1958, № 2, 95—97

Предлагается метод измерения периодов полураспада радиоактивных изотопов с помощью двойного статич. калориметра. Для оценки возможности описываемого метода проведено измерение периода полураспада Rn^{222} .

77424. Новое приспособление для дифференциального термического анализа. Шишке, Прокс (Nové zariadenie pre diferenciálnu termickú analýzu. Šiške V., Proks I.), Chem. zvesti, 1958, 12, № 3, 185—189 (словацк.; рез. русск., нем.)

Описано оборудование для проведения ускоренного дифференциального термич. анализа, позволяющее работать с навесками до 0,02 г.

77425. Прецизионные калориметрические измерения. Паттисон (Precision calorimetric measurement. Pattison J. R.), Research, 1958, 11, № 5, 192—202 (англ.)

Обзор. Библ. 38 назв.

77426. Калориметрическая установка для измерения длительных тепловых процессов. Воскобойников М. И., Кубанцев А. П., Прохоров В. А., Ж. физ., химии, 1958, 32, № 2, 460—464

Описан дифференциальный калориметр, предназначенный для измерения тепловых процессов в интервале 25—150°. Калориметр состоит из двух одинаковых Си-стаканов, на которые бифилярно намотаны Си-термометры сопротивления и константановые нагреватели. В гнезда стаканов вставляются ампулы из нержавеющей стали. В одной из ампул осуществляется исследуемый тепловой процесс, вторая ампула (модельная) имеет одинаковые с первой геометрич. размеры и теплоемкость. В регулируемую и измерительную схему установки входит мост из термометров сопротивления, избирательный усилитель с коэф. усиления $3 \cdot 10^4$, фазочувствительный детектор, поляризационное реле РП-4, схема коммутации и измерения силы тока в нагревателе. Питание моста производится переменным током с частотой 21 гц. Температурная чувствительность установки $1,35 \cdot 10^{-5}$ град., калориметрическая $2,8 \cdot 10^{-4}$ кал/час. Приведена таблица калибровки калориметра. Частные измерения имеют отклонения 0,3—0,4%, суммарная погрешность 0,05%. Измерено тепловыделение радиоактивных изотопов P^{32} , Sh^{12} .

77427. О применении термоэлектрического метода измерения разностей температур в электропроводных телах. Каганов М. А., Приборы и техн. эксперимента, 1958, № 1, 145

Приведен метод измерения небольшой разности т-р в электропроводных телах с помощью дифференциальной термопары без электр. изоляции спаев в местах контактов. Две параллельно соединенные термопары подключаются к измерительному прибору, причем спай термопар непосредственно присоединяются к электропроводному материалу. Образуется схема моста, диагоналями которого являются измерительный прибор и электропроводное тело. Если мост находится в равновесии, то режим одной диагонали не влияет на другой и дополнительные токи, проходящие через электропроводное тело, не влияют на показания измерительного прибора.

77428. Точное измерение температуры. Холл (The accurate measurement of temperature. Hall J. A.), Research, 1958, 11, № 4, 147—151 (англ.)

Обзор методов точного измерения т-ры. Приведены диапазоны измерений т-р и воспроизводимость показаний для Pt-термометра сопротивления, Hg-термометра, различных термопар и пирометров. Библ. 14 назв. Г. Березин

77429. Шкала для палочных термометров. Грейль (A scale for solidstem thermometers. Greil E.), J. Scient. Instrum., 1958, 35, № 1, 35—36 (англ.)

Предлагается новая шкала для палочного термометра, в которой предусмотрен более легкий отсчет т-ры. Деления шкалы нанесены на одну сторону от Hg-столба, а по другую — цифры. Подробно рассмотрены преимущества такой шкалы. Г. Березин

77430. Термометр сопротивления из индия. Уайт, Вудс, Англин (Indium resistance thermometer. White G. K., Woods S. B., Anglin F.), Rev. Scient. Instrum., 1958, 29, № 2, 181—182 (англ.)

Изготовлены и испытаны 2 модели термометра сопротивления из In. Сопротивление термометра при комнатной т-ре ~ 4 ом. Отмечается лучшая чувствительность и воспроизводимость термометров по сравнению с предыдущими моделями, имеющими сопротивление 0,3 ом (РЖХим, 1958, 24967). Предполагается возможным изготовление термометров из In с сопротивлением 20 ом. Г. Березин

77431. Непрерывный замер температур металла в лабораторных индукционных печах. Сорокин П. Я., Михайликов С. В., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 311—312

Для непрерывного замера т-р в тигле до 1800° применяется W-Mo-термопара, защищенная колпачком, изготовленным на основе окиси Zr. Время жизни такой термопары с наконечником ~ 15 час. А. Лихтер

77432. Простой двухкамерный осмометр из стекла со стеклянной мембраной. Элиас, Ричер (Ein einfaches 2-Kammer-Glasosmometer mit Glasmembran. Elias H.-G., Ritscher T. A.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 118, 648—651 (нем.)

Описан простой стеклянный осмометр с мембраной из пористого стекла, позволяющий производить измерения при т-рах до 300°, при давлениях, больших атмосферного, и в агрессивных р-рителях (конц. к-ты). Осмометр представляет собой запаянную снизу трубку из пористого стекла, впаянную в закрытую снизу стеклянную трубку большего диаметра. Обе трубки в верхней части снабжены капиллярами. Заполнение осмометра производится с помощью длинной канюли, присоединенной к шприцу. Проницаемость стеклянной мембраны по отношению к р-рителю отвечает теоретич. требованиям и близка к таковой для целлофана 600. Влияние толщины мембраны, которую можно снизить до 0,1 мм, на скорость проникновения жидкости может быть компенсировано увеличением поверхности мембраны. Автор считает перспективным применение динамич. метода измерения. Результаты, полученные при испытании стеклянных мембран с размером пор ~ 40 Å для р-ра полиэтиленгликоля в диметилформамиде, указывают на то, что степень полупроницаемости стеклянных мембран в области мол. в. 3000—10 000 отвечает таковой для целлофана 600 и даже превосходит ее. Г. Васильев

77433. Применение «сверхтонких» фильтров в осмометрии неводных растворов. Вон (Use of «ultrafine» filters in the osmometry of non-aqueous solutions. Vaughan M. F.), Chemistry and Industry, 1958, № 19, 555 (англ.)

Установлено, что фильтры (Ф) UFF, рекомендуемые фирмой Membranfiltergesellschaft (Гёттинген) для использования только в водн. р-рах, могут с успехом применяться также и в некоторых органич. р-рителях. Относящиеся к этому типу Ф мембраны AF примене-

ны для осмометрич. определения мол. веса двух полистироловых фракций (мол. в. 2450 и 6000) в бензоле. Результаты согласуются с вискозиметрич. данными. Установлено, что предел фильтруемости для указанных Ф лежит в области мол. в. 1500. Указаны способы предварительной подготовки Ф к использованию в неводн. р-рах. А. Шейнин

77434. Новые приборы для измерения pH. Энгельхардт (Neue pH-Meßgeräte. Engelhardt H.), Dechema Monogr., 1957, 27, № 332-362, 342—356 (нем.)

Рассмотрена схема и принцип действия лабор. pH-метра фирмы Хартман и Браун, сконструированного на основе связанного в противофазе усилителя с механич. модуляцией, имеющего большое входное сопротивление. Ю. Плесков

77435. Прочный стеклянный электрод для измерения pH при температурах до 100°. Федотов Н. А., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 4, 498—499

Шарик стеклянного электрода (СЭ) из Li-стекла, содержащего La и Cs, припаявается к трубке из стекла № 23. СЭ заполняется р-ром HCl, в который погружен Cl-Ag-электрод. Электродная функция такого СЭ линейна в области pH 0,5—12,5; при т-ре 80—95° диапазон pH увеличивается. СЭ выдерживает длительное нагревание до 120—130° при повышенном давлении в кислых и щел. р-рах без изменения характеристик. Воспроизводимость показаний для одного СЭ и при переходе от одного СЭ к другому составляет ±0,05 ед. pH. Ю. Плесков

77436. Электрод для измерения давления CO₂. Герц, Лёшке (Elektrode zur Bestimmung des CO₂-Drucks. Gertz K. H., Loeschke H. H.), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 7, 160—161 (нем.)

Стеклянный электрод помещается в оболочку из полиэтилена, проницаемую для CO₂ и ионов H⁺, но непроницаемую для H₂O и растворенных солей. Толщина пленки 10—20 м; узкий зазор между оболочкой и стеклянным электродом заполняется 0,001 M р-ром NaHCO₃. Измеренный с помощью такого электрода pH р-ра экспоненциально зависит от давления CO₂. Ю. Плесков

77437. Инструментальные методы производной полярграфии. Келли, Фишер (Instrumental methods of derivative polarography. Kelley M. T., Fisher D. J.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 5, 929—932 (англ.)

Изучен ряд инструментальных методов записи производных полярграмм с капельными Hg-электродами. Осцилляции тока вследствие роста капли устраняются лучше всего с помощью параллельного Т-фильтра в комбинации с диодным фильтром, что делает возможным эффективное применение метода двух электродов. Полярграфич. волны разделяются, даже если $\phi^1/2$ различаются на 60 мс. Записанные этим методом волны обладают слабой асимметрией. Ю. Плесков

77438. Медный кулометр для измерения больших токов. Шлейн, Кенахан (A copper coulometer for use with large currents. Schlain David, Kenahan Charles B.), J. Chem. Educ., 1958, 35, № 3, 144 (англ.)

Катод представляет собой лист из нержавеющей стали, анод — лист из Cu. Ванна содержит 150 г CuSO₄ · 5H₂O, 50 г H₂SO₄ (уд. в. 1,84), 50 мл этанола и воду до 1 л. Осадок Cu после электролиза снимается в виде тонкого листа со стального катода и взвешивается. Точность измерений выше, а вес кулометра меньше, чем в случае катода, изготовленного целиком из Cu, который взвешивается целиком. Ю. Плесков

77439. Аппарат для нанесения полос на бумагу при хроматографии. Рейнхарт, Браун, Уайн-

трауб (Apparatus for preparation of banded paper chromatograms. Reinhart Justin H., Brown James W., Weintraub Robert L.), Chemist Analyst., 1958, 47, № 1, 18 (англ.)

Аппарат представляет собой 3 алюминиевых барабана (Б) с длиной окружности, равной ширине листов бумаги, укрепленных на одной оси. Ось вращается мотором через редуктор со скоростью 2—8 об/мин. Хроматографич. бумага (3 листа) укрепляется на Б; Б вращается, р-р разделяемой смеси заливается в открытый шприц, свободно укрепленный над Б так, что игла касается бумаги. При вращении Б р-р стекает на бумагу и подсушивается, скорость стекания регулируется сменой игл с разным диаметром отверстия. Напр., на бумагу ватман № 1 можно за 15 мин. нанести 10 мл эфира в виде полосы 340 мм длиной и 2 мм шириной.

Л. Дмитренко

77440. Держатель для бумаги при хроматографии. Ходжкинс (Paper chromatogram holder. Hodgkins J. E.), Chemist-Analyst, 1957, 46, № 4, 100 (англ.)

Предложен способ предварительного насыщения парами проявителя листа хроматографич. бумаги (при восходящей хроматографии). После нанесения образцов верхний край листа зажимается в фасонно вырезанную и изогнутую стальную пластинку, прикладывается к внутренней стороне крышки прибора и удерживается магнитом. При этом нижний конец листа направлен в сторону и не достает до поверхности проявителя. После насыщения бумаги движением магнита держатель поворачивается, лист выпрямляется и нижний конец погружается в проявитель.

Л. Дмитренко

77441. Теория оптической регистрации состава смеси по схеме наклонной цилиндрической линзы. Биксон Я. М., Коллоидн. ж., 1958, 20, № 2, 129—134 (рез. англ.)

Дана теория образования концентрационной диаграммы при электрофоретич. анализе состава смеси с помощью оптич. системы, включающей наклонную цилиндрич. линзу (НЦЛ). Показано, что метод скрещенных щелей может дать большую площадь концентрационной диаграммы, чем метод НЦЛ. Однако метод НЦЛ обуславливает гораздо большую разрешающую способность.

В. Лыгин

77442. Простое устройство для электрофореза на бумаге. Уолтер, Ингольс (Simple assembly for paper electrophoresis. Walter C. F., Ingols R. S.), Chemist-Analyst, 1957, 46, № 4, 103 (англ.)

Устройство состоит из большой полиэтиленовой кюветы с плотно прилегающей крышкой. Внутри помещены две кюветы меньшей величины с буферным р-ром. В крышках последних сделаны длинные узкие прорезы, куда вставляются фитили из бумаги, опущенные в р-р. Полосы бумаги, смоченные тем же р-ром и с нанесенными в середине образцами, накладываются концами на фитили и прижимаются стеклянной или пластмассовой палочкой. Электрич. ток к платиновым электродам подводится через вводы, сделанные в боковой стенке большой кюветы. Буферного р-ра наливают много, благодаря чему можно, не обновляя р-р, проводить большое число разделений. Конструкция позволяет быстро производить смену электрофореграмм.

Л. Дмитренко

77443. Конструкция и испытание универсальной светорассеивающей аппаратуры. Хьюз, Джонсон (The construction and testing of a «universal» light scattering apparatus. Hughes W. J., Johnson P.), J. Scient. Instrum., 1958, 35, № 5, 157—159 (англ.)

Описана конструкция нефелометра для исследования р-ров макромолекулярных в-в. Особое внимание обра-

щено на получение строго параллельного освещенного пучка света. Проекционная система состоит из конденсорной линзы $f = 7,3$ см, щели высотой 7 мм и шириной 3 мм, коллиматорной линзы $f = 16$ см и двух диафрагм. Рассеянное излучение регистрируется фотоумножителем. Сигналы с фотоумножителя после усреднения измеряются гальванометром. Описан способ центрировки и калибровки прибора. Точность прибора при определении мол. веса высокомолекулярных в-в $\pm 2\%$.

В. Лыгин

77444. Прибор для наблюдения инфракрасного дихроизма в потоке растворов полимеров. Берд, Парриш, Блаут (Apparatus for the observation of infrared streaming dichroism of polymer solutions. Bird G. R., Parrish M., Jr., Blout E. R.), Rev. Scient. Instrum., 1958, 29, № 4, 305—309 (англ.)

Детально описан прибор для колич. измерения дихроизма в ИК-области в потоке р-ров макромолекулярных в-в. Кювета с двумя отверстиями на противоположных концах, оканчивающимися штуцерами, включена в замкнутую систему прокачки исследуемой жидкости. Поляризатор из AgCl располагается перед входной щелью спектрометра Перкина—Эльмера, модель 22, так, чтобы электрич. вектор был горизонтальным, соответствия с направлением попутной поляризации монохроматора. Малый объем системы прокачки ($\sim 2,2$ см³) позволяет исследовать небольшие количества в-в.

В. Дианов-Клонов

77445. Прибор вакуумного плавления для анализа газов. Блейк (A vacuum fusion apparatus for gas analysis. Blake P. D.), J. Iron and Steel Inst., 1958, 188, № 3, 261—264 (англ.)

Сконструирована установка для исследования влияния газов на свойства стали путем плавления образцов под вакуумом и последующего анализа выделяющихся газов. Установка состоит из печи для плавления циркуляционного насоса и двух аналитич. систем для низких и средних давлений определяемых газов. Система низких давлений используется для образцов с малым содержанием газа, общим объемом ≤ 2 мл, позволяет производить полный газовый анализ, выделяя остаточное содержание H_2 и CH_4 . Для объемов газа > 2 мл используется система среднего давления. Воспроизводимость результатов и точность измерений выше, чем у других методов. Длительность анализа ~ 15 мин.

Э. Финн

77446. Лабораторное испытание метанометров. Причард (Laboratory tests of methanometers. Priehard F. W.), Colliery Engng, 1958, 35, № 4, 159—164 (англ.)

Описаны конструкции метанометров типа Рикена, Тока, Шинко и Цейса. Концентрация CH_4 в рудничном газе определяется по смещению полос интерференции лучей, проходящих через кювету с исследуемым газом и кювету сравнения. Пределы измерения содержания CH_4 метанометром Рикена 0—6%, метанометрами других типов 0—10%. Произведена оценка ошибок, влияющих в результаты определения неточностью определения положения полос, калибровкой и изменением т-ры. Точность определения концентрации $\sim 0,1\%$.

В. Лыгин

77447. Устранение загрязнений при получении и анализе неорганических веществ высокой степени чистоты. Польт (Vermeidung von Einschleppungen bei der Darstellung und Analyse hochreiner anorganischer Substanzen. Pohl Franz A.), Chem.-Ingr.-Techn., 1958, 30, № 3, 347—348 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены правила при препаративных и аналитич. работах с очень чистыми в-вами; в частности введение работ в замкнутых системах и применение определенных материалов для аппаратуры (кварц, пластмассы). Описана герметич. кварцевая аш-

для выпаривания р-ров в инертной атмосфере. Для измельчения Si рекомендуется разбивать образец, помещенный между двумя пластинками из полиэтилена или тефлона, одним ударом молотка, так как второй удар может привести к загрязнению. По возможности измельчение образцов следует заменять хим. растворением, напр. для Si — обработкой Br_2 , для металлич. In — растворением в HBr.

77448. Прибор для быстрого сжигания летучих органических жидкостей с целью определения примесей серы или галогенов. Мартен, Флоре (Appareil à combustion rapide de liquides organiques volatils pour le dosage d'impuretés sulfurées ou halogénées. Martin F., Floret A.), Chim. analyt., 1958, 40, № 4, 120—126 (франц.)

Сконструирован прибор для определения следов S в бензине. Бензин, испаренный в карбюраторе в струе CO_2 , сжигается в кислороде. Продукты сжигания поглощаются в спец. абсорбционной колонке, эффективно работающей даже при больших подачах газа (~ 800 л/час). Сжигание производилось со скоростью ~ 1 см³/мин. Определение S в зависимости от ее содержания производилось титрованием исследуемого р-ра перхлоратом бария (при содержании S > 0,005%), методом турбидиметрии (содержание S 0,0015—0,0060%) и колориметрич. методом (при содержании S ~ 0,0001%). Эффективность метода проведена на ряде жидких и газообразных в-в — толуоле, кумоле, уксусной к-те, уксусном ангидриде, циклогексаноле и т. д. Прибор пригоден также для определения следов галогенов.

77449. Высокочастотный титриметр. Новый лабораторный прибор с универсальными возможностями применения. Эме (Das Hochfrequenztitrimeter. Ein neues Laborgerät mit universellen Anwendungsmöglichkeiten. Oehme F.), Chemiker-Ztg, 1958, 82, № 7, 224—226 (нем.)

Новая модель прибора для ВЧ-титрования (НФТ 30 С) имеет прецизионную шкалу частот и стрелочный прибор с ходом стрелки 15 см. Измерения могут выполняться тремя способами: 1) по реактивной составляющей проводимости, 2) по активной составляющей, 3) по отбросу стрелки при фиксированной частоте (однократная настройка в резонанс в начале измерения). Способы 1 и 3 обеспечивают наибольшую чувствительность при работе с разб. и очень конц. р-рами электролитов, способ 2 — при работе с электролитами средних конц-ий. Прибор снабжен механ. мешалкой и приспособлениями для термостатирования ячейки (при кинетич. исследованиях). Емкость ячейки ~ 50 мл р-ра; возможны также микро- и полумикро-титрования с ~ 8 мл р-ра. Описано применение прибора для титрования смеси CH_3COOH и H_2SO_4 с NaOH, р-ра Na_2CO_3 с $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, а также для изучения кинетики разложения тиосерной к-ты.

77450. Сосуд для титрования при постоянной температуре. Левин (Constant temperature titration vessels. Lewin S.), Lab. Practice, 1958, 7, № 5, 290 (англ.)

Ячейка для потенциометрич. титрования состоит из внутреннего сосуда (С) (емк. 30 мл), в котором помещен стеклянный электрод, и внешнего (емк. 100 мл), в который поступает термостатная жидкость из ультратермостата. С имеет пробку с отверстиями для электролитич. ключа и бюретки. Р-р в С перемешивается струей воздуха или инертного газа, поступающего через тройной кран, одновременно служащий для сливания р-ра.

77451. Влажность и методы ее измерения. Сиба Камэкичи, Кобунси, 1958, 7, № 1, 53—56 (японск.)

77452. Получение больших количеств чистой воды. Марвин, Лансфорд (Production of large amo-

unts of pure water. Marvin Kenneth T., Lansford Lawrence M.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 1, 551—552 (англ.)

Описана установка для получения дважды дистил. воды производительностью ~ 200 л в сутки, состоящая из двух последовательно соединенных перегонных кубов из боросиликатного стекла емкостью по 72 л каждый с колонками длиной 210 см, заполненными кольцами Рашига из того же стекла, и теплообменников. В первом кубе помещаются 2 угольных электрода, во втором — нагревательные элементы из спец. сплава. Электропроводность воды после первой перегонки ~ $1,3 \cdot 10^{-6}$ ом⁻¹, после второй $0,7 \cdot 10^{-6}$.

77453. Некоторые полезные сведения о калибровке наиболее употребительной лабораторной измерительной аппаратуры. Ровере (Richiamo di alcune nozioni utili sulla taratura delle più comuni apparecchiature di misura di Laboratorio. Rovere Antonio), Dolciaria internaz., 1958, 8, № 5, 101—105 (итал.)

Приводятся сведения о калибровке мерной стеклянной посуды и о поправках при точном взвешивании.

77454. Головка для перегонки малых количеств жидкостей. Грот (Distillation head for the distillation of small amounts of liquids. Groth Arne Bison), Acta chem. scand., 1958, 12, № 2, 353—355 (англ.)

Разработана конструкция головки с малой задержкой (Г) для полумикроперегонки, в которой отсутствуют краны и шлифы. Г дает возможность работать как при атмосферном давлении, так и в вакууме. Г содержит горизонтальную капиллярную трубку (внутренний диам. 0,1 мм) для отбора дистиллята, стекающего из холодильника. Вход в капилляр лежит ниже выхода. Разность давлений между Г и приемником регулируется зажимом на трубке из вакуумного каучука, соединяющей Г с атмосферой. Приведен пример кривой разгонки смеси, состоящей из бензола (0,3 мл), толуола (0,05 мл) и ксилола (1 мл).

77455. Усовершенствованная печь Чохральского для вытигивания кристаллов. Маршалл, Уиккем (An improved Czochralski crystalpulling furnace. Marshall K. H. J. C., Wickham R.), J. Scient. Instrum., 1958, 35, № 4, 121—125 (англ.)

Детально описано устройство вакуумной камеры с графитовым нагревателем для вытигивания из расплава с помощью затравки монокристаллов Si или Ge. Камера имеет 2 кварцевых окна 300 × 150 и 150 × 150 мм, доступ внутрь облегчается наличием двери с вакуумным уплотнением. Возможна также работа с инертным газом вместо вакуума.

77456. Многогорелочные примуса. Гендельман М. М., Лабор. дело, 1958, № 3, 49—51

Для определения N по методу Кьельдаля в лабораториях, не обеспеченных газом, рекомендуется применять примуса, которые переделываются из одногогорелочного в 2-горелочный (для сжигания органич. в-ва) и из 3-горелочного в 6-горелочный (для перегонки NH_3).

77457 К. Рефераты научно-исследовательских работ институтов. (Ком. стандартов мер и измерит. приборов при Сов. Мин. СССР). Сб. 2. Реф. 107—235. М., Стандартгиз, 1958, 140 стр., илл., 4 р. 40 к.

77458 П. Прибор для сравнения удельных весов газов. Саката Исаму. Японск. пат. 1988, 20.03.56
Предложен прибор для сравнения уд. весов газов, в котором измеряемый газ вводится в спец. поплавков, плавающий в масле. Подъемная сила поплавок ком-

пенсруется пружиной, которая удерживает поплавок в погруженном состоянии. Положение поплавка относительно шкалы, закрепленной на сосуде с маслом, служит мерой уд. веса газа.

В. Муштакова

77459 П. Аппарат для электрохимического анализа.

Аффлек (Apparatus for electrochemical analysis. Affleck Antony Cyril) [Canadian Patents and Development Ltd]. Пат. США 2776257, 1.01.57

Аппарат состоит из вертикального щита из нержавеющей стали, на котором смонтированы держатели электродов (ДЭ), выключатели и электроизмерительные приборы, и горизонтальной полки, на которой устанавливаются сосуды с анализируемыми р-рами. Перемешивание магнитное. От других подобных приборов предлагаемый аппарат отличается особой конструкцией ДЭ. К щиту крепятся 2 вертикальных стержня, электрически соединенных с источником тока, находящимся позади щита. ДЭ состоит из двух электропроводящих пластин, изготовленных из пружинящего материала. В передней части пластины скреплены между собой через изолятор; в этой части к ним крепятся на винтах электроды. В задней части пластины имеют пазы, с помощью которых они кре-

пятся на вертикальных стержнях. Надежный электрич. и механич. контакт между пластинами и стержнями обеспечивается упругими свойствами пластин. Предложенное устройство ДЭ позволяет быстро и легко устанавливать и удалять электроды, а также перемещать их по высоте. Отсутствие открытых отверстий в щите исключает возможность попадания брызг электролита на электрич. аппаратуру и тем самым надежно защищает ее от коррозии.

А. Шейн

См. также: Разделение изотопов углерода термодиффузией окиси углерода 76595. Калориметры 76619, 76623. Вращающийся дисковый Pt-микроэлектрод 76623. Гальванометр с подвижной рамкой 76829. Прибор с коаксиальными цилиндрами для исслед. водных суспензий 76888. Установка для исслед. заряженных капель 76907. Прибор для газовой хроматографии 77448. Новый квантометр 77156. Применение ртутной вискозиметрической камеры для исслед. малых количеств различных жидкостей 77197. Рентгеновская фокусирующая камера Гинье 77309. Приборы для анализа биол. материалов 30145Бх

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

Рефераты 77460—77883

№ 23

10 декабря 1958 г.

II

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор М. Е. Вольпин

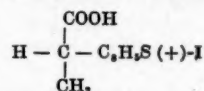
77460. Абсолютная конфигурация β-окси-β-фенилпропионовой кислоты. Лукеш, Блага, Ковар (Absolute configuration of β-hydroxy-β-phenylpropionic acid. Lukes R., Bláha K., Kovár J.), Chemistry and Industry, 1958, № 18, 527—528 (англ.). Из (+)-C₆H₅CHONCH₂COOH (I) через эфир получают амид I (т. пл. 105°, [α]_D²⁰ +26°), который обрабатывают р-ром гипобромита Na (0,5 часа, 0°), добавляют избыток NaOH, после перемешивания (1 час, 40°) получают (+)-C₆H₅CHONCH₂NH₂ [(+)-II]; хлоридрат, т. пл. 208° (из эф.-сп.), [α]_D²⁰ +35° (с 2; вода). (+)-II далее получен восстановлением амида L-(+)-миндальной к-ты (РЖХим, 1953, 4490), таким образом (+)-I принадлежит к L-ряду.

77461. Расщепление и конфигурация α-фениладипиновой кислоты. Вестман (Resolution and configuration of α-phenyladipic acid. Westman Lars), Arkiv kemi, 1958, 12, № 2, 167—171 (англ.). Описан синтез рацемич. α-фениладипиновой к-ты (I) и проведено расщепление I на оптич. антиподы при помощи соли со стрихнином (II). Конфигурация оптич. антиподов установлена исходя из того, что при нагревании (—)-метилового эфира α-фенил-δ-бромвалериановой к-ты (III) с NaCN и последующим гидролизом получают (—)-I. (—)-α-Фенил-δ-бромвалериановая к-та (IV) стереически связана с (—)-аллилфенилуксусной к-той (РЖХим, 1958, 36144), окисление которой дает (—)-фенилянтранную к-ту. I-Конфигурация последней установлена ранее (РЖХим, 1957, 18903). Смесь 1 моля γ-бутиролактона и 1,3 моля SOCl₂ нагревают (6 час., 100°) в присутствии 4 г безводн. ZnCl₂, оставляют на 12 час., добавляют при охлаждении 200 мл абс. спирта, насыщают HCl-газом, получают этиловый эфир γ-хлормасляной к-ты (V), выход 75%, т. кип. 71—73°/12 мм. Из V получают диметиловый эфир α-фенил-α-цианадипиновой к-ты (VI) (см. Wideqvist S., Arkiv kemi, 1951, 3, 59), выход 52%, т. кип. 161°/2 мм. 30,6 г VI кипятят с 150 мл конц. HCl 3 час., выход рацемич. I 84%, т. пл. 138—139°. Для расщепления I испытаны: II, цинхонин, хинин, бруттидин, хинидин, цинхонидин и (+)-α-фенилэтиламин. Охлаждают р-р 0,08 моля рацемич. I и 0,16 моля II в 400 мл 84%-ного спирта, через 24 часа выделяют 0,4 г стрихниновой соли I. Последовательной кристаллизацией из 84%-ного спирта получают 5,4 г соли, из которой выделяют (+)-I, т. пл. 153—155° (из 85%-ной

НСООН, затем из воды), [α]_D²⁵ +63,8° (абс. сп.), +82,0° (этилацетат), +79,7° (ацетон), +77,1° (CH₃COOH), +15,7° (вода). Маточный р-р после первой кристаллизации упаривают досуха при ~20°, остаток (24,9 г) кристаллизуют из 77%-ного CH₃OH, отделяют 3,1 г соли, из которой выделяют (—)-I, т. пл. 153—155°, [α]_D²⁵ —63,6° (абс. сп.). 9 г рацемич. IV кипятят 5 час. со 100 мл абс. CH₃OH в присутствии 1 мл конц. H₂SO₄, выход рацемич. III 85%, т. кип. 174°/14 мм. К р-ру 3 г рацемич. III в 15 мл ацетона и 3 мл воды добавляют 1,5 г NaCN и нагревают (3 часа, 80°), полученный метиловый эфир α-фенил-δ-цианвалериановой к-ты (2,2 г) кипятят 2 часа с 50 мл 40%-ной HBr (d 1,38), добавляют воду и экстрагируют эфиром, остаток после экстрагирования обрабатывают C₆H₆ и выделяют рацемич. I, выход 1,1 г. При действии эфирн. р-ра CH₂N₂ на 3,8 г (—)-IV, [α]_D²⁵ —54,4° (абс. сп.), в 50 мл эфира получают (—)-III, выход 4 г, [α]_D²⁵ —68,3° (абс. сп.). (—)-I получают из (—)-III аналогично получению рацемич. I.

И. Мильштейн

77462. Стереохимические исследования. II. Энантиомеры α-(3-тианафенил)-пропионовой кислоты. Шёберг (Stereochemical studies. II. The enantiomers of α-(3-thianaphthenyl)-propionic acid. Sjöberg Berndt), Arkiv kemi, 1957, 11, № 5, 439—450 (англ.). Описываются синтез и расщепление на антиподы α-(3-тианафенил)-пропионовой к-ты (I). Путем сравнения вращения I и α-(1-нафтил)-пропионовой к-ты (II) в разных р-рителях и методом квазирасщепления установлена относительная конфигурация I. Показано, что ИК-спектры рацематов и активных форм I и II

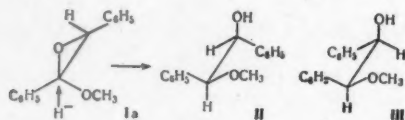


обнаруживают характерные отличия, которые можно использовать для определения оптич. чистоты препаратов. (+)-Форма I проявляет большую гетероуксинную активность, чем (—)-форма. К 0,14 моля Mg и 50 мл абс. эфира прибавлялся р-р 0,1 моля 3-бромтианафена (получен по методу, описанному ранее см. Komppa G., J. prakt. Chem., 1929, 122, 319; выход 85%) в 60 мл эфира. После 3 час. кипячения добавляли 50 мл C₆H₆ и затем р-р 0,12 моля этилового эфира пировиноградной к-ты (III) в 50 мл эфира при перемешивании и охлаждении. III получен по известному методу (см. Синтезы органич. препаратов, М., изд-во ин. лит., 1952, сб. 3, 314). После обычной обработки получено 50% α-окси-α-(3-тианафенил)-пропионовой к-ты (IV), т. пл. 112—114° (из воды, сушка над P₂O₅),

В смесь 0,10 моля IV, 0,22 моля $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 200 мл CH_3COOH при перемешивании 5 час. при $\sim 20^\circ$ пропустили ток HCl -газа; получен 51% I, т. пл. $86,5-88^\circ$ (из HCOOH и лигр.). 0,04 моля I и 0,04 моля цинхонидина растворяли в 240 мл смеси спирт-вода, 2:1, через 24 часа осадок отфильтровывали, 3 раза перекристаллизовывали из этой же смеси, разлагали разб. H_2SO_4 , выделившуюся к-ту перекристаллизовывали из лигрона; получено 2,1 г (—)-I, т. пл. $64-66^\circ$, $[\alpha]_D^{20} -80^\circ$ (сп.). Из фильтратов через цинхониную соль аналогично получена (+)-I. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 61515. В. Потапов

77463. Эпоксифиры XIII. Определение пространственного строения. Стивенс, Коффилд (Epoxyethers. XIII. Determination of stereochemistry. Stevens, J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 336-337 (англ.).

При действии LiBH_4 на окись 1,2-дифенил-1-метоксипропана (I) образуется в основном монометилловый эфир DL-гидробензоина (II) и немного монометило-



вого эфира мезо-гидробензоина (III) и бензилфенилкарбинола (IV). Так как раскрытие α -окисного кольца гидридами идет с обращением конфигурации (J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1675; 1951, 73, 41), I имеет транс-конфигурацию (Ia). Восстановление I LiAlH_4 дает 75% IV. Кипячением (2 мин.) смеси эквивалентных кол-в CH_3ONa и дихлорида в абс. CH_3OH получен I, выход 54%, т. пл. $56-57^\circ$ (из эф.-пётр. эф.). Смесь 0,068 моля LiBH_4 и 75 мл абс. эфира кипятят 6 час., р-р смешивают с 0,026 моля I в 75 мл эфира при -60° ; после перемешивания (2 часа, $\sim 20^\circ$), добавления насыщ. р-ра NH_4Cl , кристаллизации и хроматографирования на Al_2O_3 получено 43% II [т. пл. $56-57^\circ$ (из петр. эф.); *n*-нитробензоат, т. пл. $110-112^\circ$], 1% III (*n*-нитробензоат, т. пл. $78-80^\circ$) и 9% IV, т. пл. $65-66^\circ$. Сообщение XII см. РЖХим, 1958, 77571. В. Потапов

77464. Сохранение конфигурации пропенильного радикала в реакциях перехода от металла к металлу. Несмеянов А. Н., Борисов А. Е., Новикова Н. В., Докл. АН СССР, 1958, 119, № 3, 504-505

Подтверждено правило сохранения конфигурации при электрофильном и гомолитич. замещении олефинового С на примере взаимодействия *цис*- и *транс*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHBr}$ с Li с образованием соответственно *цис*- и *транс*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHLi}$ (I), которые р-цией обмена с HgBr_2 , TlBr_3 и SnBr_2 превращены в пропенильные металлоорганич. соединения Hg, Sn, Tl, а действием CO_2 в соответствующие стереоизомеры кротоновой к-ты. Конфигурация I определялась по ИК-спектру (частоты 700 и 1623 см^{-1} *цис*-соединения, 975 и 1645 см^{-1} *транс*-соединения). Все р-ции проводились при $t_{\text{ре}} < 20^\circ$. И. Цветкова

77465. Сохранение конфигурации пропенильного радикала в реакциях *цис*- и *транс*-пропениллития с оксосоединениями. Несмеянов А. Н., Борисов А. Е., Новикова Н. В., Докл. АН СССР, 1958, 119, № 4, 712-715

Исследовано электрофильное замещение атома Li на атом С в р-циях *цис*- и *транс*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHLi}$ (I) с оксосоединениями. Полученные спирты $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{OH})\text{RR}'$ (II) имеют ту же конфигурацию, что и исходные I. Отнесение конфигураций II сделано на

основании частот колебаний ИК-спектров ($960-980 \text{ см}^{-1}$ характерна частота для *транс*-формы, 700 см^{-1} для *цис*-формы; большие значения частот колебаний С=С-связи для *транс*-формы). Действием 0,016 моля Li на 0,008 моля *цис*- или *транс*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHBr}$ в сухом эфире при $5-7^\circ$ получены соответственно *цис*-I, т. кип. 57° , $n_D^{20} 1,4570$, и *транс*-I, т. кип. $62,5-63^\circ$, $n_D^{20} 1,4561$. В эфирный р-р *цис*-I или *транс*-I вводили 0,008 моля альдегида или кетона в 200 мл абс. эфира, после перемешивания (2 часа) и разложения насыщ. р-ром NH_4Cl перегонкой выделяют II (приведены исходный альдегид или кетон, т-ра р-ции в $^\circ\text{C}$ с *цис*-I, R и R' в II, выход *цис*-II в %, т. кип. в $^\circ\text{C}/\text{мм}$, n_D^{20} , d_4^{20} , т. пл. в $^\circ\text{C}$ *n*-нитробензоата, т-ра р-ции в $^\circ\text{C}$ с *транс*-I, выход *транс*-II, т. кип. в $^\circ\text{C}/\text{мм}$, n_D^{20} , d_4^{20} , т. пл. в $^\circ\text{C}$ *n*-нитробензоата): $\text{CH}_3\text{COCCH}_3$, —2, CH_3 , CH_3 , 51, 60-61/72, 1,4352, 0,8455, 53-54,5, 0, 54, 65-67/72, 1,4328, 0,8356, 65-66, $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$, —5, CH_3 , C_6H_5 , 68, 80-81/3, 1,5310, 0,9394, —, —2, 67, 86/4, 1,5329, 0,9961 —; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$, 0, C_6H_5 , C_6H_5 , 66, 145/3, $n_D^{25} 1,5901$, $d_4^{25} 1,0757$, —, 68,4, 152-154/3 (т. заст. $20,5^\circ$), $n_D^{25} 1,5860$, $d_4^{25} 1,0704$ —; $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$, 0, C_6H_5 , ClC_6H_4 , 63, 165/2, 1,6010, 1,1774, —, 0, 62, 160-162/3, 1,5963, 1,1708, —; CH_3CHO , 0, CH_3 , H, 52, 65,5/70, 1,4305, 0,8476, 77,5-78, 0, 56, 64-65/74, 1,4281, 0,8371, 54-55; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, —5, C_6H_5 , H, 58, 101-102/6, 1,5400, 1,0109, 56-57, —5, 56, 102/5, 1,5370, 1,0039, 98-99. Частичным гидрированием $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCONHCH}_3$ при 20° в присутствии скелетного Ni получен *цис*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHONHCH}_3$, выход 37%, т. кип. $63-65^\circ/70 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4301$, $d_4^{20} 0,8472$; *n*-нитробензоат, т. пл. $77-78^\circ$. И. Цветкова

77466. Стереохимия окисления Δ^4 -окталинкарбоновых кислот. Кучеров В. Ф., Сегаль Г. М., Назаров И. Н., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, № 3, 367-369

Изучена стерич. направленность окисления стереоизомерных Δ^4 -окталинкарбоновых к-т с помощью надуксусной к-ты (I) и OsO_4 . Р-ция *син*- Δ^4 -окталинкарбоновой-1 к-ты, т. пл. 142° , с I приводит к α -окиси (II), т. пл. 126° , которая при действии HCl лактонизируется в *транс-транс-син*-1,10-лактодекалоид-4, т. пл. 91° . Последний при окислении CrO_3 дает 4-кетопроизводное, т. пл. 140° , которое восстановлением Клемменсена с одновременным гидрогенолизом лактонного цикла переведено в *транс-син*-декалинкарбоновую-1 к-ту, т. пл. 127° . При р-ции метилового эфира II с HCl (газ) образуется метилловый эфир *транс-транс-син*-4-окси-10-хлордекалинкарбоновой-1 к-ты, т. пл. 139° , строение которого подтверждено восстановлением Zn и CH_3COOH с последующим окислением с помощью CrO_3 в известный метилловый эфир *транс-син*-4-кетодекалинкарбоновой-1 к-ты (III к-та) с т. пл. 92° . Окисление *анти*- Δ^4 -окталинкарбоновой-1 к-ты (IV), т. пл. 97° , с помощью I приводит к α -окиси (V) с т. пл. 137° , не способной к лактонизации и дающей при пиролизе в присутствии следов H_2SO_4 *транс-транс-анти*-4,10-диоксидекалинкарбоновую-1 к-ту, т. пл. 181° , которая при нагревании с $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ дегидратируется в метилловый эфир *транс-анти*-4-кетодекалинкарбоновой-1 к-ты (VI к-та), т. пл. 68° . При р-ции V с HCl (газ) получена *транс-транс-анти*-4-хлор-10-оксидекалинкарбоновая-1 к-та, т. пл. 154° . Гидроксигирование I OsO_4 приводит к *цис-цис-син*-4,10-диоксидекалинкарбоновой-1 к-те, т. пл. 178° , которая при действии $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ дегидратируется в *цис-син*-4-кетодекалинкарбоновую к-ту, т. пл. 137° , изомеризующую под влиянием HCl (к-та) в III, т. пл. 86° . Аналогично IV при р-ции с OsO_4 дает *цис-транс-анти*-4,10-диоксидекалинкарбоновую к-ту, т. пл. 191° , которая при дегидратации переходит в VI, т. пл. 156° . Окисление ангидрида *син-цис*- Δ^4 -окталиндикарбоновой-1,2 к-

пектров (960-
транс-форма-
начения частот
мы). Действие
транс-CH₃CH=CH-
лучены соответ-
транс-I, т. кип.
р-р cis-I и
да или кетониза-
вания (2 часа)
ерегонной высе-
гид или кетониза-
тох cis-II в %
н-нитробензоата.
cis-II, т. кип. 100°
н-нитробензоата):
2, 1,4352, 0,8335,
0,8356, 65-66°
3, 1,5340, 0,9334,
C₆H₅COC₆H₅, -
1,0757, -
5860, d₄²⁵ 1,0704.

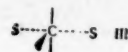
3, 165/2, 1,600
08, —; CH_3CHO
77,5—78, 0, 58
10, —5, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$
—5, 56, 102/5
гидрированием
вти скелетно
выход 37%
0,8472; λ -нитро
И. Цветков
актиларифоро
Сегаль Г. М.
д. хим. н., 1958

исследования стерео- с помощью син-^А-окталин I приводит к действию НС лактодекалоза-О₂ дает 4-кетопроизводное на окисление ла- декальдициарбогильного эфира афир тримой-1 ит-редно восстанов- окисления

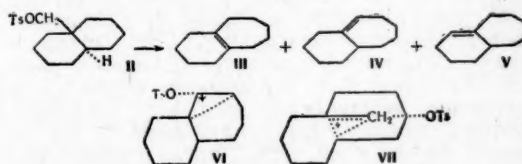
дис- и транс-диметиламиноциклогексанолов эфирные связи дикрата пента-О-ацетил-2-дезокси-2-триметил-аммоний-силлита (I) и дикриата dl-тетра-О-ацетил-1,3-дидеокси-1-диметиламино-3-триметиламмоний-силлита (II), т. пл. 212—214°, в нейтр. среде легко подвергается самопроизвольному гидролизу. Скорость реакции гидролиза того же порядка, как и при ферментативном гидролизе четвертичных пентаацетатов ряда моноиновита. В одинаковых условиях I гидролизуются в 10 раз быстрее, а II в 14 раз. быстрее, чем йодид пента-О-ацетил-2-дидеокси-2-триметиламмониймоноинонита (III), т. пл. 256—257°. Очень трудно растворимый тетра-О-ацетил-1,3-дидеокси-1,3-бисдиметиламино-силлит, т. пл. 197—199°, при кипячении в 10 раз меньше, чем для III, гидролизуются быстрее последнего.

Е. Алексеева

рацемизацией. Проведение р-ции в р-ре $C_2H_5NO_2$ или диоксиана значительно повышает степень рацемизации (до 53% в случае диоксиана). Так как в процессе р-ции не образуется втор-бутилацетат, то авторы приходят



к выводу, что рацемизация является следствием образования «квантентно сольватированного» иона карбония (III) (где S — р-ритель или CH_3COOH) и что образование олефина при этом не происходит. Напротив, проведение ацетоллиза в р-ре $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (IV) приводит к увеличению степени обращения (до $94 \pm 6\%$), что объясняется, с точки зрения авторов, недостаточной нуклеофильностью IV, который поэтому не может конкурировать с CH_3COOH при образовании и распаде иона типа III. Показано, что при превращении I в II практически не имеет места рацемизация не вошедшего в р-цию I или вторичная рацемизация уже образовавшегося II, т. е. и I и II в условиях изучаемой р-ции оптически стабильны. Синтезирован оптически деятельный 1-бутанол-1-d (V). При восстановлении (+)-камфоры LiAlD_4 получена смесь дейтерированных борнеола и *изо*-борнеола, которая действием $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ превращена в соответствующую смесь гриньяровских солей. Взаимодействие этой смеси с $m\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ и последующее разложение водой привело к образованию V. После 3-кратной кристаллизации кислого фталевого эфира из бензола-циклогексана и восстановления LiAlH_4 получен оптически деятельный V ($[\alpha]_{\text{D}}^{25} 0,154 \pm 0,004$, $d_{\text{D}}^{25} 0,8118$), содержащий 0,56 ат. % D. Из V и свежеперекристаллизованного л-нитробензолсульфохлаорида получен I, выход 66%, т. пл. $61,8-62,5^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} 0,032 \pm 0,009$, (*c* 28,1; ацетон). Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 7803. Р. Кудрявцев 77470. Ацетоллиз *цис*- и *транс*-9-декаилкарбинил-*n*-толилсульфонатов. Дабен, Роган (The acetylation of *cis*- and *trans*-9-decalylcarbinyl *p*-toluenesulfonates. Dauben William G., Rogan John B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 5002—5007 (англ.)



сольволизе II образуется смесь, состоящая из 80% Δ^3 -бицикло-[5,4,0]-ундецена (III) и 20% изомеров (IV и V). При сольволизе I образуется 74% III и 26% IV + V. Авторы считают, что р-ции протекает через переходное состояние (VI). Протеканию р-ции через VI благоприятствует то, что при этом уменьшаются обычные и конформационные напряжения, в то время как протекание р-ции по альтернативному механизму через переходное состояние (VII) затруднено благодаря возникающим при этом напряжениям, а также тем, что при этом не уменьшаются конформационные напряжения, имевшиеся в исходном соединении. При восстановлении 2,2-этилендиокси-10-карботоксид- Δ^8 -октала LiAlH₄ получен 10-(2,2-этилендиокси- Δ^8 -окталь)-карбинол (выход 43%, т. пл. 90,6—92°), гидрирование

которого привело к 10-(*цис*-2,2-этилендиоксидекалтил)-карбинолу (VIII), выход 84,4%, т. пл. 65,3—67° (из *эф*-гексана). Р-р VIII в *эф*ре был выпит в 1 н. H_2SO_4 и перемешивался при $\sim 20^\circ$ 45 мин. Полученный оксикетон в чистом виде не выделялся, а был через гидразон восстановлен в *цис*-9-декалтилкарбинол (IX), выход 91%, т. пл. 59,4—60,2°. Действием $n\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl$ на IX получен I, выход 69,6%, т. пл. 78,5—79,6°. При окислении IX $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH получена *цис*-декалинкарбоновая-9 к-та, выход 71,5%, т. пл. 122—123°; амид, т. пл. 129,7—130,5°. При гидрировании 2-кето-10-карбоексид- $\Delta^{1(9)}$ -окталина (X) над Pt получено 8% этилового *эф*ра *транс*-декалинкарбоновой-9 к-ты, 27% лактона *транс*-2-оксидекалинкарбоновой-10 к-ты и 65% этилового *эф*ра *транс*-2-оксидекалинкарбоновой-10 к-ты. При действии дитиоэтиленгликоля на X в присутствии безводн. $ZnCl_2$ получен 9-карбоексид- $\Delta^{1(10)}$ -окталин (т. кип. 118—121°), восстановление которого $LiAlH_4$ привело к $\Delta^{1(10)}$ -9-окталилкарбинолу (XI), т. пл. 63,1—69,9°. При гидрировании XI в спирте над PtO_2 получена смесь I и II, выход 92,3%. При восстановлении XI в CH_3COOH также получена смесь I и II.

Р. Кудрявцев

77471. Бензиловые *эф*ры *n*-толуолсульфокислоты.

IV. Влияние галоидных заместителей. Фанг, Коти, Хаммонд (Benzyl tosylates. IV. Halogen substituent effects. Fang Fabian T., Kochi Jay K., Hammond George S.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 563—568 (англ.)

Изучена кинетика сольволиза *m*- и *p*-галоидбензиловых *эф*ров *n*-толуолсульфокислоты (БЭТ). Измерения скорости сделаны в 55,6%-ном р-ре ацетона в воде (25°) при постоянной ионной силе (добавки $LiClO_4$) с помощью метода быстрого прерывного титрования (Bartlett P., Swain C., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1406). Значения констант первого порядка, $10^4 k_1$ (сек⁻¹) для БЭТ, замещенных в бензильном радикале равны: H 2,34, *n*-F 5,96, *n*-Cl 1,24, *n*-Br 1,00, *n*-J 1,14, *m*-F 0,236, *m*-Cl 0,196, *m*-Br 0,204, *m*-J 0,261. Ряды $n\text{-}F > n\text{-}H > n\text{-}Cl \geq n\text{-}Br$ показывают, что скорость сольволиза определяется эффектом сопряжения атомов галоида с бензильным кольцом. Аномально высокие скорости сольволиза для йодзамещенных объясняются высокой поляризуемостью этих соединений, что находит подтверждение в повышенных скоростях сольволиза йодзамещ. БЭТ в смесях диоксан-вода и ацетон-вода различного состава, где константы k_1 падают с уменьшением содержания воды в смеси. Р-ции сольволиза БЭТ плохо подчиняются ур-ию Хамметта. При $\rho = 2,2$ для *n*-*эф*ров вычисляются большие, для *m*-*эф*ров меньшие значения σ , чем стандартные. Кривые $\lg k/k_0$ по σ совпадают с опытом, за исключением йодзамещ. БЭТ. Существует также линейное соответствие между $\lg k/k_0$ для БЭТ и $\lg k/k_0$ для сольволиза *n*-галоидбензгидрилхлоридов и для нитрования галоидбензолов. БЭТ были приготовлены из галоидзамещ. бензиловых алкогелей по известному методу (РЖХим, 1954, 28766). Действием NaH в *эф*ре переводили алкаголи в суспензию натрийбензилоксида и действовали на нее эквивалентным кол-вом *n*-толуолсульфохлорида при 20° в течение нескольких часов. После отделения осадка и выпаривания *эф*ра кристаллизовали БЭТ из смеси C_6H_6 + петр. *эф*ир (указаны БЭТ и их т. пл. в °C): *m*-F, 54,2—54,7; *n*-F, 56,2—56,7; *m*-Cl, 81,5—82; *n*-Cl, 53,0—53,5; *m*-Br, 102,3—102,6; *n*-Br 74,8—75,2; *m*-J, 117,0—117,5; *n*-J, 92,5—92,8. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 39423.

А. Дулов
77472. Сольволиз бензиловых *эф*ров *n*-толуолсульфокислоты. V. Влияние растворителей. Хаммонд, Ридер, Фанг, Коти (The solvolysis of benzyl tosylates. V. Some solvent effects. Hammond George S., Reeder Charles E., Fang Fa-

bian T., Kochi Jay K.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 568—573 (англ.)

Определена скорость гидролиза бензилового (I), *n*-метил-(II), *n*-фтор-(III), *n*-хлор-(IV) и *n*-нитро-(V)-бензилового *эф*ров *n*-толуолсульфокислоты в смесях вода-ацетон (от 83 до 96 об. % ацетона) и вода-диоксан (от 56 до 77 об. % диоксана). Измерения сделаны при 25, 35 и 45° по методу прерывного титрования с потенциометром (см. пред. реф.). Константы k скорости р-ции первого порядка падают в ряду $II > III > I > IV > V$ и растут при увеличении содержания воды в р-рителях. Величина $\lg k$ не связана общим ур-нием для водно-ацетоновых и водно-диоксановых р-ров с функцией $(D-1)/(2D+1)$ диэлектрич. постоянной D среды или с парц. давлением паров воды в смеси и обнаруживает приблизительно линейную зависимость от логарифма мол. конц-ии воды в р-рителе; $\lg k$ больше в водно-диоксановых смесях несмотря на их меньшую D . Влияние заместителей не соответствует ни соотношению Хамметта (ρ возрастает с увеличением скорости р-ции), ни зависимости Брауна $\lg k$ от величины σ^+ . Нарушение линейной связи $\lg k$ с σ^+ при переходе от II и III к IV и V свидетельствует, по мнению авторов, не о двух различных механизмах р-ции, а о постепенном изменении степени и характера сольватации карбониевого иона в переходном состоянии при сохранении S_N1 механизма, что согласуется с малыми колебаниями теплоты активации (от 18 до 23 ккал/моль) для различных *эф*ров. Энтропия активации $\Delta S(\text{акт})$ минимальна для II (6,7—18,4 кал) имеет максим. значение для V (14,4—31,2 кал) вследствие наибольшей упорядоченности молекул в сольватной оболочке V, обладающего сильно локализованным зарядом. Заметный рост $\Delta S(\text{акт})$ при уменьшении содержания воды в р-рителях авторы связывают с изменением характера сольватации.

А. Дулов

77473. Бензиловые *эф*ры *n*-толуолсульфокислоты.

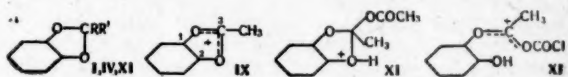
VI. Влияние фенила в качестве заместителя. Хаммонд, Ридер (Benzyl tosylates. VI. The effects of phenyl as a substituent. Hammond George S., Reeder Charles E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 573—575 (англ.)

Измерена скорость сольволиза *n*- и *m*-фенилбензиловых *эф*ров *n*-толуолсульфокислоты (*n*- и *m*-I) в 83%-ном водн. р-ре ацетона при 25 и 45° и в 56 и 67%-ных водн. р-рах диоксана при 25°. *n*-I реагирует в 15—27 раз быстрее, чем *m*-I. Как следует из сравнения с изученными ранее *n*- и *m*- β -стирил-(II) и *n*- и *m*-фенилэтилбензиловыми (III) *эф*рами ускоряющее действие заместителей на р-цию убывает в порядке $II > I > III$. Слабый эффект фенила вызван более сильным связыванием электронов углеродом в состоянии *sp*-гибридизации по сравнению с *sp*²-состоянием. В отличие от *мета*-соединений, реагирующих в соответствии с ур-нием Хамметта, пара-заместители вызывают отрицательные отклонения $\Delta\sigma$. Из вычисленных по способу Тафта (РЖХим, 1958, 24193) величин σ_R (часть σ , обусловленная эффектом сопряжения) максимальной является σ_R для II. Значения σ (часть σ , обусловленная индуктивным эффектом) для II и I малы, для III выше значения σ_R . Отношение $\Delta\sigma/\sigma_R$ примерно одинаково для II и I, для III σ_R положительно, что свидетельствует о наличии у III наряду с донорными также и акцепторными свойств. Малая величина энтропии активации в случае *n*-I (5,4 ккал/моль) по сравнению с *m*-I (18,1 ккал/моль) вызвана слабой ориентацией молекул сольвента вследствие делокализации положительного заряда в переходном комплексе с пара-заместителем. *n*-I в

и были получены из *n*-толуолсульфохлорида и 3-бифенилкарбинола (IV), как описано ранее (см. пред. реф.); *m*-I, т. пл. 76—78° (разл.); *n*-I, т. пл. 114° (разл.). Оба соединения малоустойчивы. IV получен восстановлением 3-бифенилкарбиновой к-ты LiAlH_4 , т. пл. 51,2—51,5° (из лигр.). А. Дулов

77474. Роль соседних групп в реакциях замещения. XXIV. Ацетоксигруппа. Получение и реакции кетенацетали *цис*-циклогександиола-1,2 (2-метилени-*цис*-4,5-тетраметиленидиоксола). Робертс, Корс, Бошан, Симор, Уинштейн (The role of neighboring groups in replacement reactions. XXIV. The acetoxyl group. Preparation and reactions of the ketene acetal of *cis*-1,2-cyclohexanediol (2-methylene-*cis*-4,5-tetramethylenedioxolane). Roberts R. M., Corse J., Boschan R., Seymour D., Winstein S.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1247—1254 (англ.). Кетенацеталь (I) *цис*-циклогександиола-1,2 (II), полученный дегидробромированием бромацетата II (III), переходит при стоянии в абс. спирте в *цис*-циклогексенэтилортоацетат (IV). В водн. CH_3COOH I дает главным образом моноацетат II и немного диацетата II (V), а в безводн. CH_3COOH дает диацетат (VI) *транс*-циклогександиола-1,2 (VIIa). При р-ции I с горячей безводн. CH_3COOH , содержащей 0,1 экв $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{H}$ (VII) образуется смесь V и VI (преобладает), тогда как в присутствии 0,5 экв VII получают в основном V. Относительный выход V и VI не зависит от присутствия CH_3COOK . Вероятно, I переходит в этих условиях первоначально в *n*-толуолсульфонат моноацетата VIIa (VIII), который затем подвергается сольволизу. Это подтверждается выделением VIII при непродолжительном проведении р-ции. В аналогичных условиях IV также дает VIII. Судя по результатам титрования, скорость образования VIII значительно превышает скорость его ацетоллиза. Авторы считают, что все р-ции I в безводн. CH_3COOH начинаются присоединением протона с образованием циклогексенацетоксониевого иона (IX), который реагирует с нуклеофильными агентами значительно быстрее при $\text{C}_{(2)}$, чем при $\text{C}_{(1)}$ и $\text{C}_{(2)}$. Р-ция IX с CH_3COOH или ацетат-ионом приводит к ортоацетату (X), быстро переходящему при 100° в VI. Вероятно, эта изомеризация проходит путем ионизации X в IX, который затем подвергается нуклеофильной атаке при $\text{C}_{(1)}$ или $\text{C}_{(2)}$. Таким образом кинетич. факторы направляют р-цию сольволиза I в сторону образования VI, а термодинамич. факторы в сторону образования VII. Превращение X в V протекает по другому механизму, катализируемому H^+ . X сперва протонизируется в (XI), превращающийся затем в (XII). XII переходит в V либо внутримолекулярным ацилированием, либо взаимодействием с молекулой CH_3COOH . В присутствии относительно больших кол-в VII из IX образуется VIII в результате атаки *n*-толуолсульфонат-иона при $\text{C}_{(1)}$ или $\text{C}_{(2)}$. Обнаружено, что значение k_1 сольволиза VIII понижается добавками VII, тогда как дифенилгуанидиниевая соль VII не понижает скорость сольволиза. Это, по мнению авторов, объясняется тем, что наблюдаемые превращения в действительности не являются р-циями диссоциированных ионов, а р-циями ионных пар. На основании полученных данных заново интерпретируется ряд ранее опубликованных работ Уинштейна и сотр. (РЖХим, 1954, 17968). К р-ру 40 г моногидрата VII в 24 г 30%-ной H_2O_2 добавляют при < 40° 90 г $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ и затем 36,8 г циклогексена, перемешивают 3 часа при 20° и выделяют *n*-толуолсульфонат VIIa, выход 57%, т. пл. 93—95°. 32,8 г II, 60 г диэтилбромацетата и кристаллик моногидрата VII нагревают 2,5 часа при 400—410°/773 мм с отгонкой спирта, встряхивают 20—30 мин. с 0,5 г CaCO_3 и выделяют III, выход 98%,

т. кип. 93°/3,2 мм, 87°/2 мм, n_D^{25} 1,5012, n_D^{20} 1,5032, d_4^{25} 1,4343, d_4^{20} 1,4405. В тех же условиях 38,5 г VIIa дают бромацеталь VIIa, выход 61,9%, т. кип. 107—108°/6 мм, n_D^{25} 1,5056, d_4^{25} 1,434. К р-ру *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ в *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (из 6 г К) добавляют 27,82 г III, смесь нагревают 50 мин. при 120° с отгонкой р-рителя. Получа-



I R + R' = CH_3 ; II R = H, R' = CH_2Br ; IV R = CH_3 , R' = OC_2H_5 ; X R = CH_3 , R' = OOCCH_3 ; XIII R = H, R' = CCl_3 ; XIV R + R' = CHCl

ют I, выход 88,5%, т. кип. 99°/29,5 мм, n_D^{25} 1,4720, d_4^{25} 1,0226 (быстро полимеризуется). 10 г II и 25 г хлораля в 75 мл C_6H_6 , содержащего 3 капли конц. H_2SO_4 , кипятят 4 дня с водоотделителем, выливают в насыщ. р-р NaHCO_3 , эфиром извлекают 2-трихлорметил-*цис*-4,5-тетраметилени-1,3-диоксолан (XIII), выход 43%, т. пл. 34,5—35°. В условиях образования I (кипение 1 час 20 мин.) XIII превращается в 2-дихлорметилени-*цис*-4,5-тетраметилени-1,3-диоксолан (XIV), выход 48%, т. пл. 56,5—57°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 73912. Л. Бергельсон

77475. N-фосфоуретан; синтез и изучение гидролиза. Лэпидот, Хальман (N-phosphourethane: synthesis and hydrolytic studies. Lapidot A., Halman M.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1713—1715 (англ.).

Исследован гидролиз N-фосфоуретана $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCONHPO}(\text{OH})_2$ (I), в воде и буферных р-рах в широком интервале pH при 37°. Р-ция первого порядка; продуктами р-ции являются уретан и H_3PO_4 . Максимум скорости наблюдается при pH 4. По аналогии с гидролизом моноалкил- и моноарилфосфатов предложен механизм р-ции, включающий медленный распад иона $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCONHPO}(\text{OH})\text{O}^-$ на $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCONH}^-$ и HPO_3^- с последующей быстрой гидратацией их в конечные продукты. Для синтеза I 0,027 моля соответствующего дихлорангидрида (РЖХим, 1955, 7513) добавляли при 0° к взвеси 0,033 моля Ag_2CO_3 в водн. диоксане (50 мл, 1:1). Р-ция экзотермична; выход I 91%, т. пл. 125° (разл.). В-во гигроскопично и хранится над P_2O_5 при -30°. В воде при 29° рK₁ 2,4, рK₂ 6,3. Г. Балуева

77476. Место вступления водорода при восстановлении йодистого N¹-метилникотинамида и водородном обмене, катализируемом основанием. Дабб, Сондерс, Ван (The sites of reduction and base-catalyzed hydrogen-exchange in N¹-methylnicotinamide iodide. Dubb Hubert E., Saunders Martin, Wang Jui H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1767—1768 (англ.).

При помощи ядерного магнитного резонанса (ЯМР) подтверждены полученные данные о том, что при восстановлении йодистого N¹-метилникотинамида (I) дитионитом водород присоединяется в положение 4. Этим же методом показано, что в щел. среде I вступает в р-цию водородного обмена и при этом обмениваются H в положениях 2 и 6. Водородный обмен в положении 2 проходит значительно быстрее, чем в положении 6. Данные работы основаны на сравнении спектров ЯМР I, 2, 6-дидейтеро-I, хлористого N¹-метилникотинамида, частично дейтерированного в положение 4, и хлористого N¹-бензилникотинамида. Обмен проводился при растворении 0,025 г I в 0,5 мл D_2O , содержащей 0,075 г Na_2CO_3 . При 100° наступает равновесие. З. П. **77477. Реакция пространственно затрудненных α - и β -замещенных кислот. VI. Монокарбоновые бромкислоты. Вон, Шонтейлер (Reactions of hindered α - and β -substituted acids. VI. Monocarboxylic bromoacids. Vaughan Wymann R., Schoenth a-**

ler Charles A.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1956—1963 (англ.)

С целью установления влияния на перегруппировку Рагнера карбоксильных групп, находящихся в α - или β -положении к Вг-атому, изучены р-ции 2-бромдibenzo-[2,2,2]-бициклооктадиенкарбоновой-2 к-ты (I), *цис*-(II) и *транс*-3-бромдibenzo-[2,2,2]-бициклооктадиенкарбоновой-2 к-ты (III) с 10%-ным KOH, NaHCO₃ в ацетоне и AgNO₃. При изучении состава продуктов р-ции получены следующие результаты [указаны исходная бром-кислота, реагент, продукты р-ции и их выход в % (общее кол-во продукта р-ции 100)]: II, KOH, dibenzo-[2,2,2]-бициклооктатриен (IV), 5, dibenzo-[2,2,2]-бициклооктатриенкарбоновая-2 к-та (V), 95; II, NaHCO₃, IV 24, V 76; II, AgNO₃, IV 19, лактон (VI) 2-*син*-окси-3,4,7,8-дibenzo-[3,2,1]-бициклооктадиенкарбоновой-6(*цис*) к-ты (VIa), 81; III, KOH, V, 45, 2-*син*-окси-3,4,7,8-дibenzo-[3,2,1]-бициклооктадиенкарбоновой-6(*транс*) к-та (VII), 55; III, NaHCO₃, IV, 4, VII, 32, 2-*син*-окси-3,4,7,8-дibenzo-[3,2,1]-бициклооктадиенкарбоновой-1(*анти*) к-та (VIII), 64; III, AgNO₃, VII (смесь эпимеров), 100; I, KOH, VIII, 100; I, AgNO₃, VIII (смесь эпимеров) 100. Стереоспецифичность перегруппировки под влиянием KOH и NaHCO₃ свидетельствует, по мнению авторов, об образовании промежуточной «ионной пары» (см. Stam G. J., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2129), а нестереоспецифичность перегруппировки I и III при действии AgNO₃ указывает на образование «свободного» карбониевого иона. При р-ции II с AgNO₃ выделяют наряду с VI 11% смеси VIa и 2-*анти*-изомера VIa (VIb). Возможно, что VIa образовался из VI в процессе обработки. Отсутствие перегруппировки при р-ции III с KOH или NaHCO₃ объясняется тем, что в III Вг-атом вследствие отталкивания COO-группы становится почти копланарным с α -H-атомом и атомами C₍₂₎ и C₍₃₎. Это способствует *транс*-дегидробромированию и затрудняет *цис*-дегидробромирование, наблюдавшееся ранее в аналогично построенных системах (Cristol L., Hause N. L., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2139). I получают конденсацией 2,92 г α -бромакриловой к-ты (IX) и 3,4 г антрацена (X) в 60 мл C₆H₆ (кипятят 3 недели); выход I 63%, т. пл. 187—188° (из ксилола); метиловый эфир I (получают действием CH₃N₂), т. пл. 100—101,5° (из водн. CH₃OH). При кипячении (7 дней) 3,25 г IX с 3,83 г X в 25 мл ксилола и последующей обработке водн. спиртом (100°) получают 2-*син*-этокси-3,4,7,8-дibenzo-[3,2,1]-бициклооктадиенкарбоновую-1 к-ту (XI), выход 1,8%, т. пл. 211,5—212,5° (из водн. CH₃COOH), и 2-*анти*-изомер VIII (VIIIa), выход 12,6%, т. пл. 205—205,5°. Метиловый эфир XI имеет т. пл. 144—145,5° (из водн. CH₃OH), метиловый эфир VIIIa, т. пл. 174—174,5° (из водн. CH₃OH); *n*-фенилфенацетил эфир VIIIa, т. пл. 204—205° (из сп.). Эфиры VIIIa идентичны соответствующим эфирам VIII. При конденсации 7,55 г IX с 8,91 г X в среде толуола (кипячение 7 дней) получают VIII, выход 12%, т. пл. 211—212°. 0,217 г II и 10 мл 10%-ного KOH нагревают 1 час на паровой бане, отфильтровывают IV, выход 3,7%, т. пл. 119—120°. При подкислении фильтрата выпадает V, выход 82%, т. пл. 245—246,5° (разл.). Аналогично 1,517 г III дают 42% V и 51% VII, т. пл. 200,5—201,5° (из бzl.-петр. эф.); метиловый эфир VII, т. пл. 122—124,5°. В тех же условиях 1,062 г I дают VIII, выход 95%. 0,373 г VII, 0,18 г KMnO₄ и 40 мл 5%-ного NaOH нагревают 1 час на паровой бане. После обработки выделяют 2-кето-3,4,7,8-дibenzo-[3,2,1]-бициклооктадиенкарбоновую-6(*транс*) к-ту (XII); выход 85%, т. пл. 268,5—269,5° (из водн. CH₃COOH); метиловый эфир, т. пл. 143—144°. В тех же условиях 0,197 г VIII дают 2-кето-3,4,7,8-дibenzo-[3,2,1]-бициклооктадиенкарбоновую-6(*анти*) к-ту (XIII), выход 77%, т. пл. 210,5—211,5° (из водн. CH₃COOH);

метиловый эфир XIII, т. пл. 150—151° (из водн. CH₃OH). К р-ру 0,02 г XII в 0,8 мл конц. H₂SO₄ добавляют 0,6 мл воды и затем порциями 0,065 г MnO₂, нагревают 45 мин. при 140—145° и выделяют 3,3-спиробифталид C₁₇H₁₂O₄, выход 16%, т. пл. 202—206,5°. XIII дает 3,3-спиробифталид, т. пл. 204,5—206°. 1,005 г II и 0,5 г NaHCO₃ в 50 мл ацетона кипятят 24 часа; получают V, выход 59%, и IV, выход 17%. Аналогично (кипячение 48 час.) 0,802 г III дают 3,4% IV, 20% V и 40% VII. Смесь 1,016 г II, 33 мл 0,1 M р-ра AgNO₃ и 30 мл ацетона выдерживают 12 час., получают VI, выход 62%, т. пл. 217—217,5° (из водн. CH₃COOH), IV, выход 17%, и VIb, выход 8%, т. пл. 185—203° (из водн. CH₃COOH). 0,055 г VI растворяют в горячей щелочи, подкисляют HCl (к-та), получают VIa, выход 86%, т. пл. 200—201°. Сообщение V, см. РЖХим, 1958, 28626. Л. Бергельсон

77478. Бифункциональные амины и аммониевые соединения. VII. Основные свойства некоторых трет-аминоалкильных эфиров. Факторп, Спеггер (Bifunctional amines and ammonium compounds. VII. Base strengths of some tert. amino alkyl ethers. Fakstorp Jørgen, Speggers Grethe), Acta chem. scand., 1958, 12, № 2, 350 (англ.)

С целью выяснения роли распределения заряда в бис-четвертичных аммониевых солях алифатич. эфиров, являющихся биологически активными: в-ами, определены рК трет-аминов общей ф-лы R¹R²NCH₂CH₂OCH₂CH₂NR³R⁴, где R¹, R², R³, R⁴ = CH₃ и C₂H₅. При расчете рК вводилась поправка на конц-ию OH⁻. Зависимость метильных групп на этильные незначительно меняет рК. рК₁ колеблется от 7,96 до 8,61, рК₂ от 9,65 до 10,20. При R¹ = R² = R³ = CH₃, R⁴ = C₂H₅ наблюдаются миним. значения рК₁ и рК₂. Авторы считают, что наличие эфирного кислорода между двумя атомами азота ослабляет основные свойства аминогрупп. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 50247. В. Якерсон

77479. Строение и свойства циклических соединений. XI. Константы диссоциации циангидринов некоторых метилциклогексанов. Уилер, Забикский (Structure and properties of cyclic compounds. XI. Dissociation constants of the cyanohydrins of some methylcyclohexanones. Wheeler Owen H., Zabicky Jacob Z.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 4, 656—660 (англ.)

Измерены константы диссоциации (КД) ряда циангидринов метилциклогексанов (ЦГ) в 95%-ном спирте (20—24 часа при 25°). Приведены отношения КД различных ЦГ по сравнению с циклогексанон-циангидрином: циклогексанон 34,8, циклогексанон 1, 2-метилциклогексанон 1,8, 3-метилциклогексанон 0,93, 4-метилциклогексанон 0,53, 2,2-диметилциклогексанон 1,6, *цис*-3,5-диметилциклогексанон 4,4, 3,3-диметилциклогексанон 30, 3,3,5-триметилциклогексанон 38, 3,3,5,5-тетраметилциклогексанон 800, ментон 53. Для объяснения повышенной стабильности ЦГ 3- и 4-метилциклогексанон вводится понятие об «экваториальных препятствиях». Сообщение X см. РЖХим, 1958, 50185. Л. Романов

77480. Разложение нитрозаминов и нитрамин в протогенных растворителях. II. Разложение циклотриметилнитрамина концентрированной серной кислотой. Шимечек (Rozklad nitrosaminu a nitraminu v protogenních rozpouštědlech. II. Rozklad cyklotrimethyltrinitraminu koncentrovanou kyselou sírovou. Šimeček Jaromír), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1699—1703 (чешск.); Collect. Czechoslov. Chem. Commun., 1958, 23, № 5, 962—967 (рез. ном.) Подтверждено, что при действии конц. H₂SO₄ циклотриметилнитрамин (I) отщепляет часть нитрогрупп в форме нитровых ионов NO₂⁺ (см. Verpalek E., Atti accad. sci. Torino, 1935, 70, 404). Степень ионизации в 90—100%-ной H₂SO₄ пропорциональна конц-ии I.

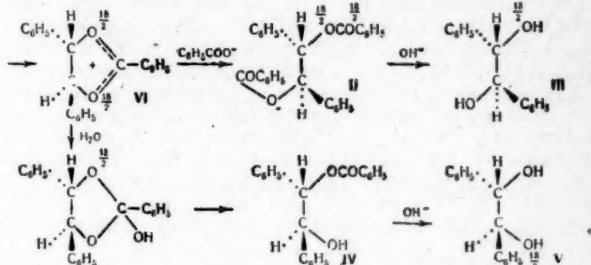
водн. CH_3OH .
 0,6 мл
 45 мин.
 $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_6$
 3,3-спироб-
 0,5 г NaHCO_3
 48 час.)
 VII. Смесь
 0 мл ацетона
 62%, т. пл.
 17%, н.
 CH_3COOH .
 , подкисляют
 пл. 200—201°.
 П. Бергелсон
 аммониевые
 которых трет-
 Спеггер
 compounds. VII.
 alkyl ethers.
 ethe), Acta

Ионизация нитрогруппы I является обратимой р-цией, что подтверждено образованием I при действии на 2,4-г-азотокислого N,N'-динитроциклотриметилентри-амин (II) 97,5%-ной H_2SO_4 (4 мл) при 0—20° (выход 0,46 г) или смеси 97,5%-ной H_2SO_4 (7 мл) и 97,2%-ной HNO_3 (3 мл) при т-ре от -20 до +20° (выход 98%). II, в свою очередь, образуется в р-ре I (2,2 г) в H_2SO_4 (10 мл) при 0—20°, что подтверждено выделением II при действии водн. р-ра NaNO_2 (3 г) и Na_2SO_4 (5 г) в виде N,N'-динитро-N''-нитрозоциклотриметилентри-амин, выход 76%, т. пл. 165° (разл.; из сп.). Р-ция обратима только при наличии неповрежденного гетероцикла циклотриметилентриамин, который в H_2SO_4 в течение 2 час. полностью разлагается. Снята кинетика разложения при 20, 30 и 40°. Все нерасщепленные связи $=\text{NNO}_2$ разлагаются с образованием N_2O . Суммарное ур-ние разложения: $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_6\text{O}_6 + 2\text{H}^+ = 3\text{CH}_2\text{O} + (3-n)\text{N}_2\text{O} + n\text{NO}_2 + n\text{NH}_4^+$, где n зависит от конц-ции H_2SO_4 и соотношений I и H_2SO_4 . Сообщение J. Kučera 77481. Элиминирование. Бреда (L'élimination. Breda Claude), Ingr. chimiste, 1957, 39, № 208, 100—109 (франц.)

Обсуждается механизм моно- и бимолекулярных р-ций элиминирования (РЭ) E1 и E2. Сделан вывод, что основными факторами, влияющими на легкость протекания РЭ, механизм р-ции и положение двойной связи в образующихся олефинах, являются индуктивный и электромерный эффекты. В р-циях E1 для галонидных или ониевых солей и E2 для галонидных алкилов определяющим для образования олефинов является мезомерный эффект и в согласии с правилом Зайцева получаются преимущественно наиболее алкилированные этилены. Р-ция E2 ониевых солей подчиняется влиянию индуктивного эффекта и здесь образуются преимущественно наименее алкилированные этилены в согласии с правилом Гофмана, однако в присутствии сильных электроакцепторных групп определяющим фактором может стать мезомерный эффект и р-ция пойдет по правилу Зайцева. Библ. 10 назв. А. Курсанова

77482. Изучение «мокрой» и «сухой» реакций Превос с помощью O^{18} . Уайберг, Сегебарт (An O-18 tracer study of the «wet» and «dry» prevost reactions. Wiberg Kenneth B., Saegbarth Klaus A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6256—6261 (англ.). Изучено взаимодействие эритро-1-бензоксид-2-бром-1,2-дифенилэтана (I), меченого O^{18} в карбониле, с $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOAg}$, идущее (при кипячении в безводн. ксилоле; условия «сухой» р-ции Превос) с последующим гидролизом дибензоата мезо-гидробензойна (II) в мезо-гидробензойн (III). Изотопный анализ показал, что III содержит половину O^{18} из I. При взаимодействии I с $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOAg}$ во влажном $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ или влажной CH_3COOH (условия «мокрой» р-ции Превос) образуется трео-2-бензоксид-1,2-дифенилэтанол (IV), при гидролизе которого получен dl-гидробензойн (V), содержащий весь O^{18} из I. На основании этого авторы считают, что в обоих случаях р-ция протекает с промежуточным образованием ортоэфира (VI) (см. схему). Авторы указывают, что «мокрая» р-ция Превос может быть использована как удобный способ цис-гидроксирования, так как выходы цис-гликолей при этом методе равны 50—65% и выше, чем при использовании других методов. Изучено гидроксирование аценафтилена, циклопентена, циклогексена, циклопентена, 1,2-диметилциклогексена-1 при действии CH_3COOAg и J_2 . Бензойная к-та- O^{18} (VII) получена при обмене $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ с H_2O^{18} в присутствии HCl . При действии SOCl_2 на VII получен $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^{18}\text{Cl}$ (выход 90%). I получен двумя способами: а) бензоилированием в пиридине эритро-2-бром-1,2-дифенилэтанола; выход I 83%,

т. кип. 167—168°; б) при взаимодействии транс-стильбена (VIII) с $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOAg}$ и Br_2 ; выход I 31,4%. II получен тремя способами: а) при бензоилировании III в пиридине (выход II 82,5%, т. пл. 247—248°); б) при взаимодействии I с $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOAg}$ при кипячении в безводн. ксилоле (выход II 79%); в) при взаимодействии VIII с J_2 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOAg}$ в безводн. ксилоле (выход II 75%). При гидролизе II или при восстановлении II LiAlH_4 получен III (выходы 78,5 и 86,5% соответственно, т. пл. 136—137,5°). При р-ции I с $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOAg}$ во влажном $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ или влажной CH_3COOH и



CH_3COOAg получен IV (выходы 84—87,5% соответственно, т. пл. 152,5—154,5°). Дибензоат dl-гидробензойна (IX) получен двумя способами: а) бензоилированием V (выход IX 85%, т. пл. 132—133°); б) бензоилированием IV (выход 91%). V получен: а) восстановлением IV LiAlH_4 (выход V 88%, т. пл. 119—120°); б) при щел. гидролизе IV (выход V 85,5%); в) при взаимодействии VIII со влажной CH_3COOH в присутствии CH_3COOAg (выход V 61%). Р. Кудрявцев

77483. Влияние ароматических нитросоединений на малоновую кислоту. Кларк (The effect of aromatic nitro compounds on malonic acid. Clark Louis Watts), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 368—370 (англ.)

Изучалась кинетика декарбоксилирования малоновой к-ты (МК) в р-рах нитробензола (I), о-нитротолуола (II), м-нитротолуола (III), 2-нитро-м-ксилола (IV). Разложение МК в I производилось в интервале 139—162°, в II 150—167°, в III 128—150°, в IV 147—167°. Р-ция псевдопервого порядка. Энтальпия (ΔH ккал) и энтропия (ΔS энтр. ед.) активации для разложения МК соответственно равны: в I 28,1, —7,15; в II 23,5, —17,92; в III 26,2, —7,46; в IV 30,0, —3,12. Необходимым условием образования переходного комплекса между МК и молекулой р-рителя является нуклеофильность молекулы р-рителя, достаточная для образования координационной связи с МК, но недостаточная для того, чтобы ионизовать МК. ΔH р-ции в I и IV выше, чем в изученном ранее анилине (V). Это указывает на то, что в I и IV эффективный отрицательный заряд на нуклеофильном атоме N меньше, чем в V. При р-ции в II и III ΔH ниже, чем в V, что указывает на повышенный отрицательный заряд атома N в II и III по сравнению с V. Повышение отрицательного заряда на N-атоме нитрогруппы в III объясняется положительным индуктивным эффектом (+I) м- CH_3 -группы. м- CH_3 -группа в III не создает значительных пространственных препятствий, что видно из близости ΔS для I и III, и приводит к увеличению скорости р-ции в III по сравнению с I вследствие падения ΔH . о- CH_3 -группа в II вызывает еще большее уменьшение ΔH за счет +I-эффекта, но резкое изменение ΔS , обусловленное орто-эффектом, приводит к падению скорости по сравнению с р-цией в III. Отсутствие подобного эффекта в случае двух о- CH_3 -групп в IV, возможно, объясняется отличной от других р-рителей ориентацией молекул IV по отношению к молекулам МК. А. Слинкин

77484. Ряд трет-бутиловых эфиров надкислот, обна-
руживающих сопряженный распад. Бартлетт, Хайатт (A series of tertiary butyl peresters showing
concerted decomposition. Bartlett Paul D., Hiatt
Richard R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6,
1398—1405 (англ.)

Изучен термич. распад трет-бутиловых эфиров (БЭ)
следующих надкислот: надуксусной (I), надбензойной
(II), фенилнадуксусной (III), трихлорнадуксусной
(IV), триметилнадуксусной (V), динитронадуксус-
ной (VI), дифенилнадуксусной (VII), диметилфенил-
надуксусной (VIII), α,α -дифенилнадпропионовой (IX),
винилфенилнадуксусной (X), надкоричной (XI), три-
фторнадуксусной (XII) и для сравнения перекиси бен-
зоила (XIII), перекиси ди-трет-бутила (XIV) и гекса-
фенилазметана (XV). Скорость разложения (в хлор-
бензоле в интервале 50—140°) наблюдалась спектро-
метрически по уменьшению экстинкции карбонильной
группы при 5,65 μ . Даны k -во, время полураспада при
60° (мин.⁻¹), ΔH (акт) (ккал/моль) и ΔS (акт) (кал/град):
I (т. кип. 22°/1 мм), 5·10⁵, 38, 17; II, 3·10⁴, 33,5, 7,8;
III, 1700, 28,7, 3,9; IV, 970, 30,1, 8,9; V, 300, 30,6, 13; VI,
100, 23,5, —5,9; VII, 26, 24,3, —1,0; VIII (масло), 12,
26,1, 5,8; IX (т. пл. 71—72 (разл.; из пентана)), 6, 24,7,
3,3; X (масло, n_D^{25} 1,5066), 4, 23,0, —1,1; XIII, 6000,
32,7, 13,3; XIV, 10⁷, 37,8, 13,8; XV, 18, 28,3, 11,4. Распад
I и II проходит путем разрыва связи O—O, другие БЭ,
за исключением XI (масло, затвердевающее при —25°
т. пл. 35,5—36°) и XII, распадаются, по мнению ав-
торов, одновременно по связям C—C и C—O, с чем свя-
зано образование большого процента CO₂ в продуктах
их разложения. Образующиеся радикалы дают про-
дукты их сочетания, насыщ. и ненасыщ. углеводороды
и трет-бутиларилалкильные эфиры. XI и XII отли-
чаются тем, что скорость их разложения в C₆H₅Cl за-
висит от начальной конц-ии. По-видимому, XI распа-
дается по несинхронному радикальному механизму.
XII подвергается ионной перегруппировке известного
типа (Criegee R., Liebigs Ann. Chem., 1948, 560, 127) с
очень малым выделением CO₂. Относительная скорость
разложения БЭ связана со степенью стабилизации от-
щепляющихся радикалов и числом связей, вращение
которых ограничено в переходном комплексе. БЭ были
синтезированы путем медленного прибавления гидро-
перекиси трет-бутила к р-ру ацилхлорида и пиридина
в пентане или эфире при 0°. При получении I, VI и XI
р-цию ведут, избегая смешивать заранее пиридин и
ацилхлорид. Р-р освобождают от пиридина и про-
пускают через хроматографич. колонку. Очистка пре-
паратов затруднена их малой устойчивостью.

Л. Романов

77485. Строение и превращения метиларил-N-нитро-
триазенов. III. О некоторых свойствах метиларил-N-
нитротриазенов. Баранчик Н. М., Грачев И. В.,
Завельский Д. З., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 5,
1340—1351

В результате исследования 3-(2'-нитрофенил)-, 3-(4'-
хлор-2'-нитрофенил)- и 3-(2',5'-дихлорфенил)-1-метил-
1-нитротриазенов было установлено, что, в отличие
от метиларил-N-сульфотриазенов, метиларил-N-
нитротриазены ArN=NN(NO₂)CH₃ (I) в кислой среде
(рН от 1 до 7 при ~20°; кипячение с 68%-ной H₂SO₄)
не отщепляют ацильной группы, а разлагаются на
AgOH, N₂, CH₃OH и N₂O. Это отличие объяснено боль-
шей прочностью (обусловленной, в основном, меньшей
полярностью) связи N—N сравнительно с N—S-связью.
I обладают свойствами псевдокислот; они растворяют-
ся в основных органич. р-рителях, водн. и спирт. ще-
лочах и р-ре CH₃ONa в CH₃OH, давая глубоко окра-
шенные р-ры. При стоянии эти р-ры разлагаются с
образованием ArNH₂, N₂, HCHO и HNO₂. Предложен
механизм щел. разложения I, состоящий в отщеплении

протона от CH₃-группы при действии -OH- или -OCH₃-
аниона; образующийся анион ArN=NN(NO₂)CH₂- ста-
билизирован, отщепляя NO₂ и превращаясь в ArN=
=NN=CH₂, который гидролизуетсся затем до ArNH₂,
N₂ и HCHO. Возможность протекания исследуемой
р-ции по другому механизму через промежуточное
образование ArN=NN(OH)CH₃ отвергнута, так как
последние не были обнаружены. Авторы считают, что
предлагаемый механизм хорошо объясняет также из-
вестные превращения алифатич. N- и C-нитропропа-
ночных в щел. среде (р-ция Анджели, действие NaOH
на α,α -дифенил- α,β -динитроэтан и 1,4-дифенил-1,4-ди-
нитробутен-2) и что эти р-ции относятся к р-циям
нуклеофильного отщепления. Сообщение II см. РЖХим,
1957, 57485. Л. Нейман

77486. Реакции магнезиламинов. V. О механизме
реакции арамидирования ароматических альдегидов
с помощью N,N-бис-(галоидмагний)-ариламинов. Пе-
тюнин П. А., Тетюева Л. А., Ж. общ. химии,
1958, 28, № 4, 1105—1108

Для выяснения механизма арамидирования аромати-
ч. альдегидов изучены р-ции C₆H₅CHO (I) с C₆H₅-
NHMgBr (II), C₆H₅N(C₂H₅)MgBr (III) и C₆H₅N(MgBr)₂
(IV). II энергично реагирует с эквимолярным кол-вом
I с образованием C₆H₅CH(OMgBr)NHC₆H₅ (V), который
гидролизуетсся до анилина, I и бензанилида (VI) (1%).
Образование VI объясняется присутствием IV, полу-
чающегося наряду с II из анилина и C₂H₅MgBr. V не
реагирует с этилбензоатом и I. N-этиланилин с
C₂H₅MgBr дает только III, который с I не образует
N-этиланилида бензойной к-ты. Таким образом уста-
новлено, что II, III и V не катализируют р-цию. При
действии IV на I (1:1) образуется C₆H₅CH(OMgBr)-
N(MgBr)C₆H₅ (VII), выход VI повышается до 3%; это
показывает, что арамидирование I протекает только за
счет IV. VII обладает свойствами галоидмагнийалко-
голята и галоидмагнезиламина; с этилбензоатом дает
12,2% VI, при гидролизе VII разлагается на анилин и
I. VII взаимодействует со второй молекулой I с обра-
зованием C₆H₅CH(OMgBr)N(C₆H₅)CH(OMgBr)C₆H₅, ко-
торый в результате окислительно-восстановительной
р-ции с гомолитич. расщеплением связей образует
C₆H₅CH₂OMgBr + C₆H₅C(OMgBr)=NC₆H₅. Последний
разлагается водой на бензиловый спирт и VI. Сообще-
ние IV см. РЖХим, 1958, 70834. В. Райгородская

77487. Механизм конденсации Клея — Киннера —
Перрена. Кейд (Mechanism of the Clay — Kinnear —
Perren condensation. Cade J. A.), Tetrahedron, 1958,
2, № 3-4, 322—325 (англ.)

Высказаны соображения в пользу образования
комплекса [R₂PCl₃]⁺[AlCl₄]⁻ (I) из PCl₃, AlCl₃ и RCl по
механизму, включающему предварительное образова-
ние карбониевого катиона. Предложена схема образо-
вания I: RCl → AlAl₃⁺ $\xrightarrow{K_1}$ [RAlCl₄]⁺ $\xrightleftharpoons{K_2}$ R⁺ + AlCl₄⁻;
[RAlCl₄]⁺ + RCl + AlCl₃ $\xrightarrow{K_3}$ → другие продукты; Cl₃P: +
→ R⁺ $\xrightarrow{K_4}$ [R₂PCl₃]⁺; [R₂PCl₃]⁺ + [AlCl₄]⁻ → I, где $k_4 \gg$
 $\gg k_3 < k_2$. В пользу предложенного механизма свиде-
тельствует образование при гидролизе I (содержащего
нормальный R) RPOCl₂ со вторичным R; малая реак-
ционная способность полигалогенидных соединений и от-
сутствие р-ции с RCl, когда R = CH₂=CH. Предложен-
ный механизм согласуется с механизмом первой ста-
дии перегруппировки Арбузова (RO)₃P: + R'X →
→ [(RO)₃PR']⁺X⁻. (RO)₃P:Cl не реагирует с RCl, если
отсутствуют агенты, облегчающие у последнего разрыв
связи C—Cl. В предельном случае р-ции с PCl₃ образо-
вание карбониевого катиона должно происходить
раньше, чем имеет место р-ция с RCl. Этот же меха-
низм может быть использован для объяснения р-ции
ROPCl₂ с CH₃C⁺HCH₃·AlCl₄⁻, при которой образуется

и $-\text{OCH}_3$
 CH_2- ста-
 в $\text{ArN}=\text{O}$
 ArNH_2
 ледующей
 куточное
 так как
 ают, что
 акже из-
 ропроне-
 не NaOH
 л-1,4-ди-
 р-циям
 РЖХим,
 Нейман

е механизме
 дегадиро-
 нов. Пе-
 химии,
 аромат-
 с C_6H_5
 $(\text{MgBr})_2$
 кол-вом
 который
 I (1%).
 V, полу-
 Br. V не
 нилин с
 образует
 м устай-
 о. При
 OMgBr -
 3%; это
 только за
 ийально-
 ом дает
 нилин и
 с обра-
 H_2 , кото-
 ройной
 образует
 следяий
 Сообще-
 родская
 нера —
 пнеар —
 п, 1958,

ования
 RCl по
 разова-
 образо-

AlCl_3 ;
 Cl_3P ;

е k_4 >
 свиде-
 кащего
 реак-
 и и от-
 ложен-
 ой ста-
 RX →
 I, если
 разрыв
 образо-
 ходить
 меха-
 р-ции
 зуется

комплекс $\{(\text{iso-C}_3\text{H}_7(\text{Cl}_2)\text{P}-\text{O})_2 \rightarrow \text{AlCl}_2\}^+ \cdot \text{AlCl}_4^-$. Не-
 возможность получения дифосфопроизводных из
 $\text{ClCH}_2\text{POCl}_2$ объясняется неустойчивостью катиона,
 несущего заряд на С по соседству с Р. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ очень
 медленно реагирует с PCl_3 в присутствии AlCl_3 , тогда
 как $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ быстро образует I, что связано с раз-
 личиной легкостью образования новов карбония и сило-
 ния. Относительная электроотрицательность атомов
 C 2,5, Si 1,8, Cl 3,0, Al 1,5. $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, содержа-
 щий связь $\text{C}-\text{Cl}$, реагирует нормально с PCl_3 и AlCl_3 .
 С. Иоффе

77488. О механизме реакции восстановления нитрила
 γ -ацетомасляной кислоты. Брауде М. Б., Ж. общ.
 химии, 1958, 28, № 5, 1310—1312

Изучен механизм восстановления нитрила γ -ацето-
 масляной к-ты (I). Проведено ступенчатое восстанов-
 ление I, сначала по Меервейну — Пондорфу с образо-
 ванием $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (выход 84%), кото-
 рый Na в изоамиловом спирте (II) восстанавливается
 в 6-аминогексанол-2 (III), выход 47,7%. При гидроиро-
 вании I в $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ со скелетным Ni сначала обра-
 зуется 6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиридин (IV) (выход
 32%), который далее легко восстанавливается Na в II
 в 2-метилпиридин, выход 74,5% (в отличие от Δ^3 -
 тетрагидропиридинов, которые в этих условиях не
 восстанавливаются). На основании этих данных автор
 приходит к выводу, что восстановление I Na в спирте
 протекает через промежуточное образование 6-амино-
 гексана-2, который наряду с циклизацией его в IV
 одновременно восстанавливается в III.

В. Райгородская

77489. Химия цианистого карбонила. Диеофильные
 свойства цианистого карбонила и диэтилового эфира
 мезоксалевои кислоты. Образование производных
 дигидропирана. Ахматович, Замойский (The
 chemistry of carbonyl cyanide. Dienophilic properties
 of carbonyl cyanide and diethyl mesoxalate. Formation
 of dihydropyran derivatives. Achmatowicz O.,
 Zamojski A.), Croat. chem. acta, 1957, 29, № 3-4,
 269—275 (англ.; рез. сербо-хорв.)

См. РЖХим, 1958, 46602.

77490. Взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 с хлор-
 проеном под влиянием катализаторов Фриделя-Крафт-
 са-Густавсона. П. Клебанский А. Л., Саядян
 А. Г., Бархударян М. Г., Ж. общ. химии, 1958,
 28, № 3, 574—578

Изучено взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 (I) с
 хлорпроеном (II) в присутствии AlCl_3 и FeCl_3 . Для
 изучения механизма р-ции выделены первичные про-
 дукты и изучено их строение. 62,5 г I, 22,1 г II и 1,285 г
 FeCl_3 выдерживали в запаянной ампуле в N_2 20 час.
 при 20°, при разгонке выделено 4,2 г $\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2$ -
 $\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ (III), т. кип. 101—103°/4,5 мм, n_D^{20}
 1,507, d_4^{20} 1,2075, и 1,68 г полимера. Полимерная фрак-
 ция содержит в-ва состава $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_4$, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Cl}_6$, $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Cl}_8$
 и др. Аналогично, но с меньшим выходом III, проте-
 кает р-ция в присутствии AlCl_3 . При озонировании III
 и фракции состава $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Cl}_6$ обнаружены CH_3COOH ,
 ClCH_2COOH и янтарная к-та. Таким образом показано,
 что продукты р-ции образуются в результате ступен-
 чатого присоединения к I в положение 1,4 одной, двух,
 трех и более молекул II (теломеризация). Сообщение
 I см. РЖХим, 1958, 70747. И. Цветкова

77491 К. Органическая химия. Изд. 8-е испр. Фрэй-
 денберг, Плинигер (Organische Chemie. 8.
 abgeänd. Aufl. Freudenberg Karl, Plie-
 niger Hans. Heidelberg, Quelle & Meyer, 1958, 244 S.,
 9,80 DM) (нем.)

77492 К. Органическая химия. Изд. 2-е. Пашков-
 ский, Раутенштраух (Chemia organiczna. Wyd.
 2. Paszkowski Marian, Rautenstrauch

Stanislaw. Warszawa, PWT, 1957, 316 s., il., 21,50
 zł.) (польск.)

77493 К. Органическая химия. Изд. 2-е. Путохин
 Н. И. М., Сельхозгиз, 1958, 384 стр., илл., 7 р. 30 к.

77494 К. Курс органической химии (Органули ки-
 минс курси). Зонис С. А., Ногайдели А. И. Тби-
 лиси, Тбилиск. ун-т, 1957, 363 стр., илл., 8 р. 80 к.
 (груз.)

77495 К. Реакции и методы исследования органиче-
 ских соединений. Кн. 7. Ред. Родионов В. М. М.,
 Госхимиздат, 1958, 365 стр., 12 р. 35 к.

См. также: Строение органич. соед. 76271, 76286,
 76288, 76294, 76295, 76297, 76337, 76339, 76341, 76343—
 76351, 76355, 76385—76387, 76396, 76398, 76439. Реак-
 ционная способность 76351. Механизмы и кинетика
 р-ций см. раздел Кинетика и рефераты: 76690, 76701,
 76705, 76707—76711, 76738, 76755—76757, 78566

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон,

Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский,

Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, Л. А. Хейфиц

77496. Органические реакции в безводном фтористом
 водороде. Вихерт (Organische Umsetzungen in
 wasserfreiem Fluorwasserstoff. Wiechert K.), Wiss.
 Z. E. M. Arndt-Univ. Geifswald, 1956—1957, 6, № 3-4,
 239—244 (нем.)

Обзор Библ. 21 назв.

77497. Использование активированных кислот глин
 для органических реакций. Куманотани, Кува-
 да (Kumanotani Ju, Kuwada Tsutomu).
 Юки госэй какаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth.
 Chem., Japan, 1958, 16, № 1, 11—19 (японск.)

Обзор за 1950—1957 гг. по вопросам строения и ис-
 пользования кислот активированных глин в органич.
 синтезе в качестве катализаторов изомеризации, алки-
 лирования, пиролиза и др. Библ. 65 назв.

Л. Яновская

77498. Полифосфорная кислота как реагент в органи-
 ческой химии. Попп, Мак-Юэн (Polyphosphoric
 acid as a reagent in organic chemistry. Popp Frank
 D., McEwen William E.), Chem. Revs, 1958, 58,
 № 2, 321—401 (англ.)

Обзор. Библ. 401 назв.

77499. Восстановление растворами металлов в ами-
 нах: применение в синтезах и для определения
 строения. Берч, Смит (Reduction by metal-amine
 solutions: applications in synthesis and determination
 of structure. Birch A. J., Smith Herchel), Quart.
 Revs. London Chem. Soc., 1958, 12, № 1, 17—33 (англ.)

Обзор. Библ. 92 назв.

77500. Двухстадийный синтез алленов из олефинов.
 Дёринг, Ла-Флам (A two-step synthesis of
 allenes from olefins. Doering W. von E., La-
 Flamme P. M.), Tetrahedron, 1958, 2, № 1-2, 75—79
 (англ.)

При действии Mg или Na на 1,1-дибромциклопропа-
 ны, образующиеся при р-ции олефинов с CHBr_3 и алко-
 голятами (РЖХим, 1956, 692), происходит отщепление
 атомов брома и расщепление циклопропанового кольца
 с образованием алленов. Таким образом осуществлен
 новый метод удлинения углеродной цепи путем вне-
 дрения атома углерода между углеродными атомами
 при двойной связи. Приведены вероятные схемы пре-
 вращений. Смесь 0,2 моля *цис*-1,1-дибром-2,3-диметил-
 циклопропана (I) и 100 мл абс. эфира прибавляют за
 2 часа при слабом нагревании к 1 г атому Mg в 200 мл
 эфира, разлагают водой (0°), извлекают эфиром. При

разгонке на колонке выделяют 1,6 г в-ва, содержащего 96,9% чистого пентадиена-2,3 (II), т. кип. 48—48,5°/774 мм, n_D^{25} 1,4202, d_4^{25} 0,7020. ИК-спектр: $\lambda(\text{макс})$ 5,06 м, и 3,1% пентина-2 (хроматографич. анализ в паровой фазе). Из пентена-1, CHBr_3 и $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ получен 1,1-дибром-2-н-пропилциклопропан (III), выход 55%, т. кип. 72°/12 мм, n_D^{25} 1,5023. Р-р 0,1 моля III в 25 мл абс. эфира прибавляют к 2,67 г Mg в 25 мл эфира, выделено 2,65 г (62% с учетом регенерации III) в-ва, содержащего 92% чистого гексадиена-1,2 (IV), т. кип. 75°, n_D^{20} 1,4276, ИК-спектр: $\lambda(\text{макс})$ 5,09 м. Из 2-метилбутена-2, CHBr_3 и $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ получен 1,1-дибром-2,2,3-триметилциклопропан (V), выход 53%, т. кип. 63—66/15 мм. При р-ции 0,1 моля V с 0,2 г атомом Mg в сухом тетрагидрофуране получено 2,75 г 2-метилпентадиена-2,3, выход 34%, т. кип. 72,5°, n_D^{25} 1,4350, ИК-спектр: $\lambda(\text{макс})$ 5,09 м. К 103 г Al_2O_3 (для хроматографии), высушенного при 500° (15 час.), после нагревания в вакууме в атмосфере N_2 (200°, 2 часа, 1 мм остаточного давления) прибавляют при 150° 14 г Na и перемешивают. К смеси прибавляют 0,1 моля III при ~ 20° и 5 мм остаточного давления. Собранный в ловушке (—78°) продукт (общий выход 95,6%) является смесью 63,5% IV и, вероятно, гексина-1 и гексина-2 (26,5 и 10% соответственно, ИК-спектр: $\lambda(\text{макс.})$ 4,5 м). Аналогично из 0,25 моля I и суспензии 14 г Na на 70 г Al_2O_3 в сухом *цис*-декалине (2,5 часа, ~ 20° мм остаточного давления) получено 7,46 г II, выход 44%. В. Руденко

77501. Синтез метилпентадиена на основе пропилена. Крюков С. И., Фарберов М. И., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 3, 476—484

Димеризацией C_3H_6 при 200—230° и 100—120 ат в присутствии $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ синтезирован 2-метилпентен-1 (I). При дегидрировании I над катализатором K-16, состоящим из окислов Zn, Cr и Fe, при 500°, объемной скорости 0,6 час⁻¹ и мол. разбавлении парами воды 1:12 получена смесь *цис*- и *транс*-2-метилпентадиенов-1,3 и 4-метилпентадиена-1,3 (выход ~ 72% на прореагировавший и 37% на пропущенный I). Часть I изомеризуется в 2-метилпентен-2. К. Пузичкий

77502. Декаметилдибромид. Тейлор (Decamethylene dibromide. Taylor E. P.), J. Chem. Soc., 1958, May, 2068 (англ.)

В продолжение предыдущих работ (см. РЖХим, 1958, 14334) предложен простой способ получения $\text{Br}(\text{CH}_2)_{10}\text{Br}$ (I) из гликоля, NaBr и конц. H_2SO_4 . К смеси 1,45 моля NaBr, 130 мл воды и 0,36 моля $\text{HO}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ прибавляли по каплям 194 г конц. H_2SO_4 , кипятили 6 час., охлажд. смесь разбавляли равным объемом воды, эфиром извлекали I, выход 81%, т. кип. 166—168°/12 мм, т. пл. 28°. В. Тынякина

77503. К вопросу о получении 1,4-дихлорбутана и 1,4-дихлорпентана из тетрагидрофурана и тетрагидросиливана. Шадманов К. М., УзССР Фанлар Акад. докладеры, Докл. АН УзССР, 1958, № 4, 43—46 (рез. узб.)

При проверке трех методов получения 1,4-дихлорбутана (I) и 1,4-дихлорпентана (II) из тетрагидрофурана и тетрагидросиливана действием NaCl и H_2SO_4 , HCl-газа в присутствии ZnCl_2 при 125—130° и действием HCl-газа в присутствии H_2SO_4 при 60—120° лучшим оказался последний; выход I 55,4%, II, 62,1%. Г. Кондратьева

77504. Восстановление некоторых галогенированных соединений хлористым хромом. Анет, Изабелла (The reduction of some halogenated compounds by chromous chloride. Anet F. A. L., Isabelle Elaine), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 3, 589—590 (англ.)

Исследовано восстановление некоторых β -галогенированных соединений CrCl_3 (кипчение 3 часа в атмо-

сфере N_2). 2-хлорэтанол не восстанавливался в применяемых условиях. 2-бромэтанол (I) восстанавливался слабо и давал 20% C_2H_4 , выделенного в виде дибромиды; значительное кол-во I при этом гидролизировалось. 2-бромэтиламин (II) восстанавливался, давая C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ и NH_3 . Р-р CrCl_3 готовили восстановлением р-ра 100 г $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 600 мл 15%-ной HCl действием 100 г амальгамы Zn в атмосфере N_2 . 5 г I нагревали с 30 мл 15%-ной HCl 3 часа, добавляли NaCl и экстрагировали эфиром, упариванием экстракта выделили < 1 г масла. Из 0,05 моля бромгидрата II и 0,1 моля CrCl_3 кипячением 3 часа в атмосфере N_2 получали C_2H_4 (выделяли в виде дибромиды), выход 49%. Остаток обрабатывали NaOH, подкисляли разб. HCl и упаривали, фракционной кристаллизацией выделяли $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ и NH_4Cl . В. Тынякина

77505. Новое в изучении реакции Гриньяра (I). Кадзи (Kaji Kenji), Гиору якка дайгаку кнэ, Annual Proc. Gifu Coll. Pharmacy, 1957, № 7, 1—21 (японск.)

Обзор. Библ. 84 назв.

77506. Синтез некоторых гександиолов. Рудлов (Synthesis of some hexanediols. Rudloff E. von), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 3, 486—491 (англ.)

Из моноэтилового эфира малоновой к-ты и моноэтиловых эфиров янтарной (I) и глутаровой (II) к-ты получены соответственно этиловый эфир 3-кетогексановой к-ты (III), метиловый эфир 4-кетогексановой к-ты (IV) и метиловый эфир 5-кетогексановой к-ты (V). Действием LiAlH_4 III, IV и V восстановлены в гександиол-1,3 (VI), -1,4 (VII) и -1,5 (VIII). Также получены гександиол-1,2 (IX), -1,6 (X) и -2,5 (XI). К 0,1 моля I прибавлено 0,125 моля SOCl_2 и через 3—6 час. при 40—45° и 16 час. при 20° избыток SOCl_2 удален в вакууме при 40—45°; остаток растворен в 25 мл (изо- C_3H_7)₂O и р-р прибавлен по каплям при 0° к р-ру $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}$ (из 0,15 г атома Mg и 0,16 моля $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ в 90 мл (изо- C_3H_7)₂O с добавлением 0,08 моля CdCl_2); после выдержки (3—4 часа, кипячение и 16 час., 20°) выделен IV, выход 63%, т. кип. 75—78°/11—12 мм. Аналогично из II получен V, т. кип. 100—101°/11—12 мм. 0,03 моля IV, 0,05 моля LiAlH_4 кипятили в 150 мл эфира 0,5—1 час; выделенный продукт р-ции (2,8 г) очищен противоточным распределением в системе бутанон-2 — вода при 70 переносах фаз; выход VII 45%, т. кип. 75—80° (т-ра бани)/0,3 мм, n_D^{20} 1,4515; *n*-нитробензоат (НБ), т. пл. 124,8—125,4°. Также из III, V, α -оксикапроновой к-ты, адипиновой к-ты и ацетонилacetона получены соответственно VI и VIII—XI (перечислены в-во, выход в %, т. кип. в °C (т-ра бани)/0,3 мм, n_D^{20} , т. пл. в °C НБ): VI, 30, 85—90, 1,4455, 78—79 (и диморфная форма, т. пл. 93—95,5°); VIII, 50, 85—90, 1,4490, 103,5—104,2; IX, 75—85, 75—80, 1,4431, 101,5—102,5; X, 75—85, — (т. пл. 41—41,8°), —, 121,8—122,5; XI, 75—85, 80—85, 1,4474, 170—171. Одновременно с VII при очистке выделен бутандиол-1,4, а одновременно с VI пропандиол-1,3. Приведены кривые ИК-спектров VI—XI. А. Берлин

77507. О некоторых первично-третичных ацетиленовых γ -гликолях и их производных. Колонж, Фалькоте, Гомон (Sur quelques γ -glycols acétyléniques primaires-tertiaires et quelques-uns de leurs dérivés. Colonge J., Falcotet R., Gaumont R.), Bull. soc. chim. France, 1958, № 2, 211—218 (франц.)

Конденсацией кетонов с $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ (I) синтезированы $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ (II) (здесь и далее $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$; б $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$; в $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{трет-}$

я в приме-
навивался
иде дигро-
дроллизова-
ся, давал
остаток дей-
5 г I на-
или NaCl и
акта выде-
ратра II и
ре N₂ полу-
ыход 49%
азб. HCl и
выделяли
Гьянкина
а (I).
йгаку км,
№ 7, 1-21

Рудлов
Е. von),
англ.)
и мономе-
и (II) к-т
кетогекса-
ексановой
овой к-ты
овлены в
I). Также
-2,5 (XI).
и через
ток SOCl₂
створен в
ам при 0°
0,16 моля
0,08 моля
ичение и
кип. 75-
кип. 100-
И₄ кипя-
й продукт
делением
фаз; вы-
мм, n_D²⁰
4°. Также
й к-ты и
но VI и
кип. в °C
80, 85-90,
93-95,5°;
5, 75-80,
11,8°), —
71. Одно-
иол-1,4, а
ы кривые
ols acéty-
ont R),
(франц.)
нтезиро-
дале а
R'-трет-
II над
ОН (III).
спиртов
фуранов
II в при-

существовании HgSO₄ образуются 2,2-R,R'-4-кето-ТГФ (VI), которые легко кетонизируются при действии щелочей. К 56 г I в 100 мл эфира и 73 г порошка КОН при ≤5° прибавляют 1-2 моля RR'CO, перемешивают 3 часа при 5°, затем при ~20° до растворения КОН. Синтезированы II [указаны выход в %, т. кип. в °C/мм, n_D, d₄ (в скобках т-ра в °C)]: а, 60, 105/5, 1,4750, 1,025 (25); б, 64, 103-104/2, 1,4764, 1,009 (21), ди-п-нитробензоат (ДНБ), т. пл. 117°; диацетат, 130/18, 1,4475, 1,039 (25); г, 80, 125/2, —, —, т. пл. 51°, ДНБ, т. пл. 143°. 200 г циклолиина в 0,5 л эфира кипятят 4 часа с 86 г NaNH₂, затем при 0° добавляют 56 г I, через 48 час. выделяют II, выход 34%, т. пл. 91°; ДНБ, т. пл. 155°. Из I и дигидропирана по методике, описанной ранее (J. Chem. Soc., 1950, 3646), синтезируют 3-(α-тетрагидропиранилокси)-пропин-1 (VII), выход 83%, т. кип. 78°/22 мм. Из 140 г VII и 116 г CH₃COCH₃ (6 час., 0°, затем 24 часа, 20°) получают 2-метил-5-(α-тетрагидропиранилокси)-пентин-3-ол-2 (VIII), выход 87 г, т. кип. 109°/2 мм, n_D²⁰ 1,4763, d₄¹⁸ 1,039. Получены III (указаны т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C ДНБ): а, 96/4, —, n_D²⁰ 1,4525, d₄²⁰ 0,870; б, 103/3, —, n_D²¹ 1,4595, d₄¹⁹ 0,967; в, —, —, т. пл. 84°; г, 117/2, 130, т. пл. 60°. Неполным гидрированием Iб получен 4-метилгексен-2-диол-1,4, т. кип. 90°/2 мм, n_D²² 1,4695, d₄²² 0,976 (содержит примесь IV); ДНБ, т. пл. 107°. Медленной перегонкой III над 0,5-1% CuSO₄ или 4-6% MgSO₄ получены [даны выход IV в % на прореагировавший III (CuSO₄: MgSO₄), т. кип. в °C/мм, n_D, d₄ (в скобках т-ра в °C); те же данные для V]: а, 27/55, 72/23, 1,4440, 0,855 (24); 27/20, 92/760, 1,4060, 0,840 (23); б, 42/60, 79/18, 1,4486, 0,861 (22); 35/16, 118/760, —, —, в, 45/40, 92-93/17, 1,4552, 0,861 (21); 36/13, 148/760, 1,4390, 0,870 (20). Дегидратация IIIг над MgSO₄ привела к смеси Vг, выход 8%, т. кип. 72°/21 мм, n_D²⁰ 1,4634, d₄²⁵ 0,942, и 3-(1'-циклогексенил)-пропанола-1, выход 67%, т. кип. 118°/21 мм, n_D²⁶ 1,4853, d₄²⁵ 0,944; п-нитробензоат, т. пл. 50°. К 0,25 моля II в 200 мл воды прибавляют 0,04 моля HgSO₄, нагревают 4 часа при 100°. VI отгоняют с паром, получены VI [указаны выход в %, т. кип. в °C/мм, n_D, d₄ (в скобках т-ра в °C), т. пл. в °C семикарбазона (СК)]: а, 57, 143/760 и 43-45/15, 1,4300 (19), 0,998 (19), 183; б, 65, 60/17, 1,4390 (18,5), 0,988 (16,5), 156; в, 57, 85/20, 1,4490 (23), 0,973 (23), 180; г, 50, 105-106/20, 1,4786 (23,5), 1,070 (20), 174. VIa с выходом 60% получен также, исходя из VIII. Гидрированием VIб над Ni получают 2-метил-2-этил-4-окси-ТГФ (IX), т. кип. 100°/20 мм, n_D²⁰ 1,4495, d₄²⁰ 0,998. К 20 г КОН в 250 мл безводн. эфира прибавляют за 15 мин. при т-ре от -5 до -10° 48 г VIa, через 1 час нейтрализуют HCl-к-той и извлекают эфиром 2,2-диметил-5-(2,2'-диметил-4'-окси-4'-тетрагидрофурил)-4-кето-ТГФ (IX), выход 50%, т. кип. 106°/1 мм, т. пл. ~50°; СК, т. пл. 187°. Гидрирование IX над Ni дает 2,2-диметил-5-(2,2'-диметил-4'-окси-4'-тетрагидрофурил)-4-окси-ТГФ, выход 71%, т. кип. 107°/1 мм. Аналогично IX из VIб синтезируют 2-метил-2-этил-5-(2'-метил-2'-этил-4'-окси-4'-тетрагидрофурил)-4-кето-ТГФ (X), выход 40%, т. кип. 140°/3 мм, n_D²⁴ 1,4705, d₄²⁴ 1,083. 83 г X гидрируют над Ni в 2-метил-2-этил-5-(2'-метил-2'-этил-4'-тетрагидрофурил)-4-окси-ТГФ (XI), выход 62 г, т. кип. 137°/3 мм, 144-148°/4 мм. XI нагревают с 3% CuSO₄ до 350°, извлекают эфиром 2-метил-2-этил-5-(2'-метил-2'-этил-4'-тетрагидрофурил)-2,3(или 2,5)-дигидрофуран, т. кип. 139-140°/19 мм.

Е. Караулова
77508. Реакция бис-хлорметилового эфира с метило-
вым и этиловым спиртами. Эванс, Мартин
(Reaction of bis(chloromethyl) ether with methanol
and with ethanol. Evans L. R., Martin R. E.),
J. Organ. Chem., 1958, 23, № 5, 744-745 (англ.)
Взаимодействием ClCH₂OCH₂Cl (I) с CH₃OH в при-
сутствии NaOCH₃ при 55-60° синтезированы CH₃OCH₂-

OCH₂OCH₃ (II) с выходом 32%. Замена NaOCH₃ на
NaOH снижала выход до 15%. Обработка I в тех же
условиях спиртом давала C₂H₅OCH₂OCH₂OC₂H₅ (III) с
выходом 60%. В смесь 4 молей NaOCH₃ и 500 мл CH₃OH
при 55-60° прибавляли по каплям 2 моля I за 6 час.,
фракционированной перегонкой фильтрата выделяли
II, выход 32%, т. кип. 64,5-65°/200 мм, n_D²⁵ 1,3769, d₄²⁵
0,945. Аналогично из 0,5 моля I, 4,3 моля спирта и
1,25 моля NaOH за 3 часа получили III, выход 0,3 мо-
ля, т. кип. 67-67,5°/60 мм, n_D²⁵ 1,3861, d₄²⁵ 0,093. Вза-
имодействием 0,5 моля I, 4,3 моля спирта и 1,25 моля
NaOCH₃ дает III, выход 41%. В. Тынянкина

77509. Получение различных полихлордиметиловых
эфиров. Эванс, Грей (Preparation of certain poly-
chlorodimethyl ethers. Evans L. R., Gray R. A.),
J. Organ. Chem., 1958, 23, № 5, 745-746 (англ.)

Жидкофазным хлорированием ClCH₂OCH₃ (I) полу-
чены ClCH₂OCH₂Cl (II) и Cl₂CHONCH₃ (III) в соотноше-
нии II:III = 7:1. При хлорировании в газовой фазе
избытком Cl₂ это соотношение достигает 1,6-3 в зави-
симости от времени и т-ры р-ции и соотношения реа-
гентов. Дальнейшее хлорирование II и III пло по
схеме: II → ClCH₂OCHCl₂ (IV); III → IV; IV → Cl₂CHON-
Cl₂ (V). V прохлорировать не удалось. В р-р 4 молей
I и 8 молей CCl₄ пропускали 2 моля Cl₂ со скоростью
200 мл в 1 мин., нагревали реакционную смесь до ки-
пения, фракционной перегонкой выделяли II, выход
1,4 моля, т. кип. 103-105°, n_D²⁰ 1,4421, и III, выход
0,2 моля, т. кип. 82-84°, n_D²⁰ 1,4353. Аналогично хлори-
ровали (приведены исходное в-во, его кол-во в молях,
кол-во Cl₂ в молях, скорость пропускания Cl₂ в мл в
1 мин., полученные в-ва, выход в %, т. кип. в °C,
n_D²⁰, d₄³⁰): II, 4, 2,98, 407, IV, 42,6, 129, 1,4622, 1,464;
III, 1,7, 0,9, 275, IV, 81,1, то же; IV, 1,9, 1,15, 114, V,
29,6, 143, 1,4728, 1,558. В. Тынянкина

77510. Получение α-окисных соединений. Мали-
новский М. С., Успехи химии, 1958, 27, № 5, 622-
642

Обзор. Библ. 203 назв.

77511. Окисление этилена до окиси этилена. Коста-
Новелля, Перис-Педро, Мальент-Сан-
чес, Санчес-Лосано (Oxidación de etileno a oxido
de etileno. Costa Novella E., Peris Pedro
R., Mallent Sánchez D., Sánchez Lozano
V.), An. Real. soc. española fis. y quim., 1958, B54,
№ 1, 61-68 (исп.; рез. англ.)

Изучено влияние различных факторов на процесс
окисления этилена (I) до окиси этилена (II) посредст-
вом O₂ воздуха в присутствии смеси Ag₂O — BaO₂/
Al₂O₃, подвергнутой предварительным операциям ги-
дрирования и флюидизации в токе воздуха (несколько
часов). При 250-часовой работе этот катализатор пол-
ностью сохранял свою активность. Другие 13 катализа-
торов с применением других основ и активаторов ока-
зались менее пригодными для синтеза II из I. Наилуч-
шие результаты получены в следующих условиях
(приведены т-ра в °C, время контакта в сек., мол. со-
отношения O₂:I, парц. давление O₂, конц-ия I, кон-
версия в %, выход II в %, выход II в % на вошедший
в р-цию I): 230-245, 10-14, 6-8,5 (воздух), —, —,
75-95, 45-57, 60; 220, 13,4, 7,3 (воздух), —, —, 48,5,
33,5, 69; 242, 13,4, —, 350 мм (смесь O₂ и воздуха), 2,6,
100, 61, 61. В этих случаях производительность состав-
ляла 5,5-7,5 г II в 1 час на 1 л катализатора.

С. Завьялов

77512. О перекисях эфиров, карбонильных соедине-
ний и озонидах. Рихе (Über Peroxyde der Äther, der
Carbonyl-Verbindungen und die Ozonide. Rieche A.),
Angew. Chem., 1958, 70, № 9, 251-266 (нем.; рез.
англ., франц.)

Обзор. Библ. 111 назв.

77513. Исследование галоацроленов и их производных. Лева, Лева (Recherches sur les halogénoacroléines et leurs dérivés. Trichloro et α-bromo β-dichloroacroléines. Levas Marcelle, Levas Emile), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 18, 2630—2632 (франц.).

Исследованы продукты галоидирования $\text{CCl}_2=\text{CHCH}_2\text{ClOCH}_3$ (I), полученного из CCl_4 и $\text{CH}_2=\text{CHOC}_2\text{H}_5$ (см. Levas M., Levas E., Compt. rend., 1950, 230, 1669). I присоединяет Cl_2 при 50° в присутствии следов I_2 ; от реакционной смеси отгоняют при $\sim 280^\circ$ $\text{CCl}_2=\text{CClCHO}$ (II) и $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$. Выход II 45—50%, т. кип. $162,5\text{—}163^\circ$, n_D^{25} 1,5378, d_4^{25} 1,583; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. $229\text{—}230^\circ$ (из сп.). II в CCl_4 с Br_2 (нагревание, облучение УФ-светом) дает $\text{CCl}_2=\text{CClCOBr}$ (III), выход 72%, т. кип. $70\text{—}71^\circ/18,5$ мм, n_D^{21} 1,5581, d_4^{21} 1,943; $\text{CCl}_2=\text{CClCO}_2\text{H}$, т. пл. $75\text{—}76,5$ (из петр. эф.). Присоединение Br_2 к I ($\sim 20^\circ$, защита от света) сопровождается аллильной перегруппировкой; при 150° происходит пиролиз продуктов р-ции с образованием $\text{CCl}_2=\text{CBrCHO}$ (IV), $\text{CClBr}=\text{CBrCHO}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ и $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$. Выход IV 33%, т. кип. $75,5\text{—}76^\circ/17,5$ мм, т. пл. $34,5\text{—}35^\circ$ (петр. эф.); ДНФ, т. пл. $224,5\text{—}225^\circ$ (из сп.); оксим, т. пл. $136,5\text{—}137,5^\circ$ (сп.-воды). $\text{CCl}_2=\text{CBrCOBr}$ получают из IV аналогично III, выход 67%, т. кип. $79\text{—}80^\circ/17,5$ мм, n_D^{18} 1,5791, d_4^{18} 2,248; $\text{CCl}_2=\text{CBrCONH}_2$, т. пл. $127\text{—}128^\circ$ (из хлф.); $\text{CCl}_2=\text{CBrCO}_2\text{H}$, т. пл. $81\text{—}82$ и $71\text{—}72^\circ$ (петр. эф.).

77514. О получении α-окси-β-дикетонных и α-окси-β-кетальдегидов и их производных. Бёме, Шнейдер (Über Darstellung und Abkömmlinge von α-Hydroxy-β-diketonen und α-Hydroxy-β-keto-aldehyden. Böhme Horst, Schneider Hans), Chem. Ber., 1958, 91, № 5, 1100—1106 (нем.).

α-Окси-β-дикетон RCOCH(ON)COR' (I) получают алкоголизом их ацетатов $\text{RCOCH(OCOSCH}_3\text{)COR'}$ (II) при действии 0,5 н. HCl в спирте при $\sim 20^\circ$. Аналогично из $\text{CH}_3\text{COSCH(OCOSCH}_3\text{)CH(ONCH}_3\text{)OCOSCH}_3$ (III), синтезированного действием $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ на $\text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{CH(ONCH}_3\text{)}_2$ (IV), получают $\text{CH}_3\text{COSCH(ON)CH(ONCH}_3\text{)}_2$ (V). I и V обладают восстановительными свойствами и дают с FeCl_3 и TiCl_3 положительную р-цию на присутствие соответствующих кетондиолов. Смесь 20 г II ($\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) и 70 мл 0,5 н. HCl в спирте выдерживают 24 часа при $\sim 20^\circ$, разгонкой в вакууме выделяют 21% I ($\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$), т. кип. $63\text{—}65^\circ/10$ мм, n_D^{20} 1,4538; бис-(2,4-динитрофенилгидразон), т. пл. $213\text{—}214^\circ$ (из ацетона), и в-во $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$, т. кип. $90\text{—}96^\circ/1$ мм. Р-ция I ($\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) с SeO_2 в спирте $\sim 20^\circ$, несколько часов встряхивания) приводит к $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CO}$; дисемикарбазон, т. пл. $236\text{—}238^\circ$ (разл.; из этилацетата). С 2,4-динитрофенилгидразином II ($\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) дает 1-(2,4-динитрофенил)-4-ацетокс-3,5-диметилпиразол, т. пл. 205° (из этилацетата). К р-ру 60 г CH_3COOK в 250 мл этилацетата приливают 65,4 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSCH}_2\text{CH(ONCH}_3\text{)OCOSCH}_3$ (100° , 2 часа), перемешивают 3 часа при 120° , фильтрат упаривают в вакууме и разбавляют водой, эфиром экстрагируют II ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$), выход 83%, т. кип. $123\text{—}124^\circ/0,8$ мм, n_D^{20} 1,5286. Из 22 г II ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$) при действии 80 мл 0,5 н. спирт р-ра HCl ($\sim 20^\circ$, 35 час.) образуется 3,4 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSCH}_2\text{OH}$, некоторое кол-во 2,5-диоксис-2,5-дифенилдиксана-1,4 с т. пл. $194\text{—}195^\circ$ (из диоксана) и 30% I ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$), т. кип. $134\text{—}136^\circ/11$ мм, n_D^{20} 1,5552. С фенилгидразином (VI) в 50%-вой CH_3COOH I ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$) дает 1,5-дифенил-4-окси-3-метилпиразол, т. пл. 175° (из разб. CH_3OH). Дегидрированием I ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$) в спирте при действии SeO_2 $\sim 20^\circ$, несколько часов) получают 1-фенилбутантрион-1,2,3, т. кип. $118\text{—}120^\circ/10$ мм; моносемикарбазон, т. пл. 190° (из бал.). Р-ция 1,4 г II ($\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$) с 45 мл 0,5 н. спирт. HCl ($\sim 20^\circ$, 24 часа) приводит к I

($\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$), выход 40%, т. пл. $111\text{—}112^\circ$ (из лигн.). 26,4 г IV перемешивают с 100 г $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ в 100 мл лед. CH_3COOH при $60\text{—}65^\circ$, упаривают в вакууме, разбавляют водой, эфиром извлекают III, выход 34%, т. кип. $127\text{—}130^\circ/10$ мм, n_D^{20} 1,4398; семикарбазон, выход 55%, т. пл. $115\text{—}116^\circ$ (из воды). Из 10,9 г III и 35 мл 0,2 н. HCl в CH_3OH через 30 час. ($\sim 20^\circ$) образуется V, выход 54%, т. кип. $80\text{—}82^\circ/10$ мм, n_D^{20} 1,4370. V при обработке VI в 50%-ной CH_3COOH дает $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN}=\text{CH})_2$, т. пл. $173\text{—}174^\circ$ (из разб. ацетона), а при нагревании с $n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (VII) в воде с добавкой конц. HCl дает $n\text{-HOOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CHCH(ON)COSCH}_3$ (VIII), выход 72%, т. разл. 210° (из воды). Смесь 2 г V и 15 мл 0,2 н. $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ выдерживают 10 час. при 40° , затем добавляют водн. р-р 6 г $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, упаривают в вакууме ($\sim 20^\circ$) досуха, остаток суспендируют в ацетоне и обрабатывают H_2S , из фильтрата выделяют $\text{CH}_3\text{COC(ON)CH=ONH}$, выход 36%, т. пл. 77° (сублимация при $40\text{—}50^\circ/12$ мм). Последний с VII дает VIII, выход 83%. Приведены данные УФ-спектров I и V.

77515. Лабораторные заметки об ацетоне. Чарлетт (Laboratory notes on acetone. Charlett S. M.), Lab. Practice, 1958, 7, № 2, 85—88 (англ.).
Обзор. Библ. 8 назв.

77516. Окисление моноолефиновых углеводов. Чертков Я. Б., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 3, 471—476

При окислении нормальных моноолефинов (I) (т. кип. $130\text{—}135^\circ/11$ мм, n_D^{20} 1,4432, мол. в. 200, йодное число 122) O_2 воздуха сопряженно развиваются процессы образования первичных кислородных соединений с сохранением двойных связей при деструкции исходных I и уплотнения кислородных соединений по месту двойных связей, функциональных групп и водорода с образованием продуктов с большим содержанием кислорода. Через I с добавкой 0,2% KMnO_4 при 110° пропускают воздух 8 час. со скоростью 550 л/кг час при 760 мм и 150 мм, омывают 7%-ным KOH в CH_3OH , отгоняют CH_3OH , нейтр. соединения экстрагируют эфиром, соли разлагают р-ром H_2SO_4 . Остаток I отделяют от нейтр. кислородных соединений (II) хроматографированием на силикагеле «ШСМ» с вымыванием изопентаном. Получают (перечисляются соединения, выход в %, т. кип. в $^\circ\text{C}/3$ мм, n_D^{20} , мол. вес, йодное, кислотное и гидроксильное число и содержание двойных связей в средней молекуле): при 760 мм: к-ты, 12,5, 77—184, 1,4580, 193, 37, 285, —, 0,28; II, 23,4, 59—150, 1,4450, 131, 42,5, —, 123, 0,22; и 45,6% смолы; при 150 мм: к-ты, 11,2, 76—253, 1,4600, 375, 39, 145, —, 0,58; II, 19,0, 80—238, 1,4620, 300, 79, —, 43, 0,93; и 16,1% смолы.

77517. О карбоксилровании оксалилбромидом. Трейбс, Ортман (Über Carboxylierungen mit Oxalylbromid. Treibs W., Ortmann H.), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 4, 85—86 (нем.).

Показано, что при действии оксалилбромид на некоторые типы соединений образуются α-кетокислоты, которые затем превращаются в бромангидриды карбоновых к-т и далее в соответствующие к-ты, их эфиры или амиды. Р-ция протекает часто уже при смешении обоих реагентов, иногда в нейтр. р-рителе. Также, по хуже реагирует оксалилхлорид. Получены соответствующие карбоновые к-ты соединений: 1-метилциклопентена, 1-метилциклопентена, лимонена, α- и β-пинена, октена-1, диметилбутадиена, циклогексана, ментола, пиперитона, стирола, нидена, 1,1-дифенилэтилена, азаулена, изогвайазулена, ветиазулена, гвайазулена и идола.

77518. Некоторые замечания о лимонной кислоте. Адамо (Alcune osservazioni sull'acido citrico. Ada-

по Giuseppe), *Chimica*, 1958, 34, № 2, 55—57 (итал.)

Присутствие Na-соли лимонной к-ты (I к-та) препятствует колич. определению кальция с помощью щавелевокислого аммония (II). В р-ре, содержащем 0,2% иона кальция в присутствии 2% тринатриевой соли (III), кол-во кальция, не осажденного действием II, составляет 8,35%. При взаимодействии трикальциевой соли I (IV) с моноватриевой или динатриевой солью I выделена соль $\text{Ca}_5\text{Na}_2\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, которая может быть также получена при прибавлении насыщ. р-ров 0,04 моля I и 0,04 моля моноватриевой соли I к насыщ. р-ру 0,02 моля $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$. При взаимодействии III с IV выделена соль $\text{Ca}_5\text{Na}_4\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_5$.

В. Руденко

77519. Геометрические изомеры α -метилмуконовой кислоты. Сугита, Иноуэ, Оно (Inoue Yuzo, Ohno Minoru), Ботю кагаку, Botyu-kagaku, *Scient. Insect Control*, 1958, 23, № 1, 27—32 (японск.; рез. англ.)

73,5 г о-крезола окислили 790 мл 13%-ной CH_3COOH (9, 24 часа, ~ 20°, 1—2 недели), упарили в вакууме, получили α -метил-цис, цис-муконовую к-ту (I), т. пл. 180—190° (из CH_3OH); диметиловый эфир I (CH_2N_2 , эфир), т. пл. 35°. I обработали 36 мл 80%-ной H_2SO_4 (охлаждение), через 24 часа вылили на лед, нейтрализовали NH_4OH , получили γ -карбоксиметил- α -метил-бутинолид (II), т. пл. 105—106° (из хлф.), действием эфирного CH_2N_2 на 9,21 г II получили 9,28 г γ -карбоксиметил- α -метил- Δ^4 -бутинолида (III), т. кип. 150—155°/9 мм, n^{20D} 1,4741. Гидрирование III (CH_3OH , PtO_2 , ~ 20° и обычное давление) привело к γ -карбокситетра- α -метилбутанолиду (IV), т. кип. 136—139°/5 мм, т. пл. 45—46°. Обработка 0,74 г IV в 8 мл CH_3OH посредством 6,64 мл 2,62 н. метанольного CH_3ONa при ~ 20° 15 мин. привела к 1,2 г δ -метилового эфира α -метил- Δ^4 -дигидромуконовой к-ты (V), n^{20D} 1,4642. Строение V подтверждено озонированием с образованием метилового эфира щавелевой к-ты и метилянтарной к-ты, т. пл. 106°; ди-*n*-фенацильный эфир, т. пл. 179°. Щел. омыление V (кипячение с 1 н. NaOH 1 час) дало α -метил- Δ^4 -дигидромуконовую к-ту. При обработке 5,09 г III в 50 мл CH_3OH 12,5 мл метанольного 2,39 н. CH_3ONa при ~ 20° 15 мин. образуется δ -метилловый эфир α -метил-цис, транс-муконовой к-ты (VI), т. пл. 121° (из бэл.), омылением VI 1 н. NaOH получена α -метил-цис, транс-муконовая к-та (VII), т. пл. 172°; диметиловый эфир (CH_2N_2 в эфире), т. пл. 60°. При кипячении 4 часа с 20%-ным NaOH I и VII изомеризуются с образованием α -метил-транс, транс-муконовой к-ты (VIII), т. пл. 273° (разл.); диметиловый эфир, т. пл. 55—56° (из CH_3OH). Строение I, VII и VIII подтверждено гидрированием (PtO_2 , ~ 20°, 1 ат) до α -метилдипириновой к-ты, т. пл. 58—59°; диамид, т. пл. 185—186°, и данными УФ- и ИК-спектров.

Л. Яновская

77520. О хлортетроловой кислоте. Оломуцкий (Sur l'acide chlorotétrologique. Olomuchsky Martin), *C. r. Acad. sci.*, 1958, 246, № 12, 1877—1879 (франц.). R 812 мл р-ра CrO_3 в конц. H_2SO_4 (162,5 г: 260 г) прибавляют за 2 часа при 20° 1,26 моля $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ в 0,8 л ацетона. Через несколько часов отгоняют ацетон и извлекают эфиром $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{CCOOH}$ (I), выход 40%, т. кип. 97°/0,2 мм, т. пл. ~ 20°, n^{17D} 1,5050. Нейтр. фракция содержит, по-видимому, $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{CCHO}$. Р-цией со спиртами в присутствии H_2SO_4 получают эфиры I (приводятся эфиры, т. кип. в °C/мм, n^{20D} (°C)): метиловый, 75,5/11, 1,4700 (15); этиловый (II), 86/5, 1,4690 (17). II и NaJ в ацетоне дали $\text{JCH}_2\text{C}\equiv\text{CCOOC}_2\text{H}_5$, т. кип. 68—69°/0,05 мм, n^{18D} 1,5590. При гидрировании I, ее Na-соли и II над $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ связь C—Cl разрывается.

Г. Кондратьева

77521. Получение рацемического и оптически активных полуэфиров метилянтарной кислоты путем окисления эфиров метилаллилуксусных кислот. Стелльберг (Preparation of racemic and optically active half-esters of methylsuccinic acid by oxidation of esters of methylallylacetic acids. Ställberg Gunnel), *Arkiv kemi*, 1958, 12, № 1, 79—84 (англ.)

Кипячением (12 час.) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ (I) с CH_3OH в присутствии HCl-газа получен $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ (II), выход 81%, т. кип. 134,5—135°, n^{22D} 1,4160. Аналогичным путем из (+)-I и метилового спирта был получен (+)-II с выходом 79%, т. кип. 138—138,5°, n^{24D} 1,4154, d_4^{25} 0,898, $[\alpha]^{25D}$ +17,38°. Р-цией (+)-I с CH_2N_2 получен (+)-II, выход 91%, $[\alpha]^{25D}$ +17,23°. К р-ру 52 г II в 450 мл ацетона прибавляют за 2 часа порциями 400 г KMnO_4 , кипятят 4 часа, фильтрат упаривают, осадок промывают р-ром H_2SO_4 , подкисляют H_2SO_4 , эфиром извлекают $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ (III), выход 64%, т. кип. 101—103°/0,2 мм, т. пл. 42,2—42,8° (из петр. эф. при -15°). Аналогичным окислением (+)-II получен (-)-III, выход 64%, т. пл. 32,3—33° (из петр. эф.), n^{26D} 1,4309, d_4^{25} 1,142, $[\alpha]^{25D}$ -8,71°. К р-ру 84,2 г III в смеси 800 мл ацетона и 800 мл воды прибавляют 218 г хинина, выделившуюся при ~ 20° соль (вероятно, метилянтарной к-ты) отфильтровывают, фильтрат охлаждают до +5°, 169 г выделившейся соли перекристаллизовывают из смеси ацетона и воды (1:1) при +5°, разлагают разб. HCl, эфиром извлекают 8,2 г (-)-III, т. кип. 92—94°/0,1 мм, n^{25D} 1,4312, $[\alpha]^{25D}$ -9,98°. Смесь рац-I и (-)-I, полученная из первого маточного р-ра при расщеплении I хинином (Ställberg—Stenhagen S., *Arkiv kemi*, 1949, 1, 153), этерифицирована CH_3OH , образовавшийся II окислен KMnO_4 и получен III, выход 67%, $[\alpha]^{25D}$ +6,7°. 55 г III и 111 г цинхонидина растворяют в смеси 980 мл ацетона и 20 мл воды, р-р фильтруют, охлаждают до +5°, выделяют соль, перекристаллизовывают из водн. ацетона, разлагают разб. HCl, получают 15 г (+)-III, n^{25D} 1,4309, n^{22D} 1,4320, d_4^{25} 1,142, d_4^{22} 1,145, $[\alpha]^{25D}$ +8,74. См. также РЖХим, 1957, 63412.

В. Руденко

77522. Каталитическое разложение метамерных сложных эфиров — этилбутирата и бутилацетата. Сообщение IX. Болотов Б. А., Баранова Н. А., Богданова М. В. *Ж. прикл. химии*, 1958, 31, № 5, 778—784

При разложении этилбутирата (I) и бутилацетата (II) и их смесей над медным катализатором, активированным ThO_2 , при 275—400° и об. скорости 150—160 в присутствии H_2 (1:1) получена смесь кетонов (K) (при 315—325°, выход 40—50%), содержащая ацетона 1—4%, метилпропилькетона 16—21%, дипропилькетона 12—14%, высших K 5—16%, а также небольшие кол-ва уксусного и масляного альдегидов. 1-я стадия р-ции, очевидно, состоит в образовании альдегидов, которые затем конденсируются в K; это подтверждается тем, что выход K не зависит от соотношения I:II в исходной смеси, а также наличием больших кол-в CO и H_2 в газообразных продуктах р-ции. Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 11196.

К. Пузыцкий

77523. Дегидратация метилового эфира 9,10-диокстеариновой кислоты. Ясуда (Dehydration of methyl 9,10-dihydroxystearate. Yasuda Shigejiro), *J. Sci. Hiroshima Univ.*, 1957, A21, № 1, 57—60 (англ.)

Дегидратация метилового эфира 9,10-диокстеариновой к-ты (I) (т. пл. 104—105°) при 290—300° в атмосфере CO_2 без катализатора и в присутствии P_2O_5 , ZnCl_2 , KHSO_4 или кислой глины приводит к образованию смеси 9- и 10-кетостеариновых к-т (II) с примесью 10—15% сопряженной диенинтовой к-ты (III). Наличие III показано УФ- и ИК-спектрами, II выделены с выходом до 48%. Природа катализатора не оказывает

заметного влияния на р-цию дегидратации I. Изомер I с т. пл. 68—69,5° в аналогичных условиях над KHSO_4 дал 9,3% III и 24% II. Г. Кондратьева

77524. Присоединение гриньяровских реагентов к алкилиденмалоновым эфирам. Холмберг (The Addition of Grignard Reagents to Alkylidenemalononic Esters. Holmberg Gust.-Ad.), Acta chem. scand., 1958, 12, № 2, 229—232 (нем.).

Mg-органические соединения — CH_3MgJ (I), $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ (II), $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ (III), $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ (IV), $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ (V) и $\alpha\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{MgBr}$ (VI) — присоединяются к этилиден- (VII) и изобутилиденмалоновому эфиру (VIII) в 1,4-положения с образованием соответствующих втор-алкилмалоновых эфиров. Эти эфиры охарактеризованы превращением в алкилбарбитуровые к-ты, а также омылением до соответствующих алкилмалоновых к-т; декарбоксилированием которых получены монокарбоновые к-ты. 0,1 моля VII или VIII прибавляют при охлаждении к Mg-органич. соединению (из 0,15 моля галогенида и 0,15 г атома Mg в 70 мл эфира), перемешивают 20 мин., выливают в смесь 70 мл конц. HCl к-ты, 200 мл воды и 100 г льда, выделяют $\text{RCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ (A) (ниже перечисляются R, выход в %, т. кип. в °C/мм, исходные в-ва): изопропил, 82, 89—90/7, I, VII; 1-метилпропил, 83, 107—108/10, II, VII; 1-метилбутил, 76, 117—118/10, III, VII; 1-фенилэтил, 76, 155,5—157/8, IV, VII; 1-о-толилэтил, 68, 166,5—168/10, V, VII; 1- α -нафтилэтил, 73, 213—214/10, VI, VII; 1,2-диметилпропил, 81, 120—121/11, I, VIII; 1-фенил-2-метилпропил, 72, 167—169/9, IV, VIII; 1-о-толил-2-метилпропил, 72, 169—171/9, V, VIII. 0,02 моля A и 1,44 г мочевины добавляют к $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ (из 0,55 г Na и 30 мл абс. спирта), кипятят 6 час., отделяют осадок или удаляют спирт в вакууме и добавляют HCl для осаждения из вода.

р-ра или алкилбарбитуровой к-ты RCHCONHCONHCO (B); к-ту перекристаллизовывают из спирта или водн. спирта. 5 г A кипятят 5 час. с 5 г КОН в 5 мл воды и 50 мл спирта, подкисляют водн. р-р KClO_4 HCl -к-той, выделяют $\text{RCH}(\text{COOH})_2$ (B). Декарбоксилированием B при 180° с последующей очисткой продуктов р-ции из лигрина получают RCH_2COOH (Г) с выходом 97—99%. Ниже перечисляются R, т. пл. в °C к-ты B, т. пл. в °C к-ты Г, т. пл. в °C ее *n*-нитробензильного эфира, т. пл. в °C к-ты Г, т. пл. в °C ее *n*-нитробензильного эфира: изопропил, 212—213, —, —, —, —; 1-метилпропил, 194—195, —, —, —, —; 1-метилбутил, 166—167, —, —, —, —; 1-фенилэтил, 219—220, 142—143, 111—112, 35—36, 60—61; 1-толилэтил, 146—147, 118—119, 129—130, 50—51, 42—43; 1- α -нафтилэтил, 169—170, 170—171, 129—130, 106—107, —; 1,2-диметилпропил, 222—223, 89—90, 63,5—64,5, —, —; 1-фенил-2-метилпропил, 200—201, 136—137, 112—113, 50—51, 41—42; 1-о-толил-2-метилпропил, 181,5—182,5, 152—153, 96—97, 40,5—41,5, 56—57. А. Файнзилберг

77525. Реакция между замещенными мономерными эфирами и метиленибромидом. I. Эберсон (On the reaction between substituted malonic esters and methylene bromide. I. Eberson Lennart), Acta chem. scand., 1958, 12, № 2, 314—323 (англ.).

Взаимодействием натриевых производных метил- (I), этил- (II), *n*-пропил- (III), изопропил- (IV), *n*-бутил- (V), изобутил- (VI), *n*-амил- (VII), бензил- (VIII) и ацетаминомалонового эфира (IX) с CH_2Br_2 (X), или CH_2J_2 (XI) в спирте получены соответствующие 1,3-дизамещ. 1,1,3-трикарбоэтоксипропаны, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})_2\text{CRCH}_2\text{CHRCOOC}_2\text{H}_5$ (A), гидролиз и декарбоксилирование которых приводит к α,α' -дизамещ. глутаровым к-там $\text{CH}_2(\text{CHRCOON})_2$ (B). Трет-бутилмалоновый эфир и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ не реагируют с X, а неопентилмалоновый эфир (XII) дает этиловый эфир α -неопентилакриловой к-ты (XIII). Предложен механизм р-ции за-

мещ. малоновых эфиров с метиленибромидом. Р-цией I, II, VII и XII с X в ксилоле получены $\text{RC}(\text{CH}_2\text{Br})_2$ (COOC_2H_5)₂ (B), термически устойчивые до 300°, взаимодействие B ($\text{R} = \text{CH}_3$) с Na-производным I приводит к A ($\text{R} = \text{CH}_3$). Р-ция фенилмалонового эфира (XIV) и трикарбоэтоксиметана (XV) с X приводит к образованию соответственно диэтилового эфира α,α' -дифенил-глутаровой к-ты (XVI) и 1,1,3,3-тетракарбоэтоксипропана (XVII). К 0,2 моля $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ в спирте прибавляют 0,2 моля I, затем 0,1 моля X, кипятят 20 час., нейтрализуют лед. CH_3COOH , отгоняют спирт, добавляют воду, извлекают эфиром диэтилкарбонат (64%), т. кип. 65—70°/60 мм, и A ($\text{R} = \text{CH}_3$), выход 83%, т. кип. 153—154°/11 мм, n^{20}_D 1,4343, d^{20}_4 1,0471. Аналогично получают и другие A (приведены R, выход в %, т. кип. в °C/мм, n^{20}_D , d^{20}_4 , исходный алкилмалоновый эфир): C_2H_5 , 66, 144—145/4, 1,4395, 1,0321, II; $n\text{-C}_3\text{H}_7$, 68, 152—153/2, 1,4415, 1,0091, III; *изо*- C_3H_7 , 39, 153—155/4, 1,4402, 1,0219, IV; $n\text{-C}_4\text{H}_9$, 74, 180—182/7, 1,4433, 0,9936, V; *изо*- C_4H_9 , 51, 152—154/1, 5, 1,4428, 0,9929, VI; $n\text{-C}_6\text{H}_{11}$, 77, 168—171/2, 1,4443, 0,9797, VII; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, 77, 224—227/2, 1,5176, —, VIII. При замене X на XI выходы A ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) составляют 87,56 и 72%. К 23 г 20%-ной дисперсии Na в толуоле и 100 мл толуола добавляют постепенно 0,2 моля I и затем сразу 0,4 моля X, кипятят 3 часа, добавляют воду, из толуольного слоя выделяют B ($\text{R} = \text{CH}_3$), выход 71%, т. кип. 98—100°/3 мм, n^{20}_D 1,4503, d^{20}_4 1,3085. Аналогично получены и другие B (приведены R, выход в %, т. кип. в °C/мм, n^{20}_D , d^{20}_4): C_2H_5 , 48, 105—107/3, 1,4521, 1,2753; $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, 53, 132—133/3, 1,4534, 1,1831; *нео*- C_3H_7 , 37, 147—150/13, 1,4588, 1,2035. К 0,2 моля $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ в спирте добавляют 0,2 моля I и затем (к теплоту р-ру прибавляют 0,2 моля B ($\text{R} = \text{CH}_3$) за 30 мин., кипятят 20 час., получают A ($\text{R} = \text{CH}_3$), выход 85%. B ($\text{R} = \text{CH}_3$) кипятят 5 час. с 70%-ной H_2SO_4 до исчезновения органич. слоя, отфильтровывают B ($\text{R} = \text{CH}_3$), выход 92%, которая разделена на диастереоизомеры, выходы 30 и 37%, т. пл. 140—141 и 125—127°. Аналогично получены и другие B (приведены R, выход в %, т. пл. в °C диастереоизомеров, их выходы в %, в скобках исходное в-во, условия р-ции): C_2H_5 , 90, 118—121 и 92—94, 32 и 25 [A ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$), кипятят 12 час. с 75%-ной H_2SO_4]; $n\text{-C}_3\text{H}_7$, —, 110—112 и 81—82, 33 и 19 [A ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$), кипятят 12 час. с 10%-ным спирт. КОН, нагревают полученную трикарбоновую к-ту, т. пл. 165—170° (разл.) до 170°]; *изо*- C_3H_7 , 94, 140—141 и 118—119, 40 и 43 [A ($\text{R} = \text{изо-C}_3\text{H}_7$), кипятят 6 час. с 80%-ной H_2SO_4]; $n\text{-C}_4\text{H}_9$, —, 92—93 и 53—56, 41 и 21 [A ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$), кипятят 12 час. с 10%-ным спирт. КОН, т. пл. трикарбоновой к-ты 155—160° (разл.)]; *изо*- C_4H_9 , —, 85—87 (при нагревании выше 90° переходит в модификацию с т. пл. 101—102°) и 80—82, 28 и 23 [A ($\text{R} = \text{изо-C}_4\text{H}_9$), кипятят 12 час. с 10%-ным спирт. КОН, т. пл. трикарбоновой к-ты 165—170° (разл.)]; $n\text{-C}_6\text{H}_{11}$, —, 113—115 и —, 4 и — [A ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$), кипятят 12 час. с 10%-ным спирт. КОН, т. пл. трикарбоновой к-ты 140—142° (разл.)]; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, —, 149—150 (из 80%-ной CH_3COOH) и 120—140, —, — [A ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$), кипятят 12 час. с 10%-ным спирт. КОН, т. пл. трикарбоновой к-ты 155—166° (разл.)]. Все трикарбоновые к-ты перекристаллизованы из этилацетата-пент. эфира. Р-цией 0,2 моля $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ (в спирте), 0,2 моля XII и 0,1 моля X кипятят 24 часа, получают XIII, выход 71%, т. кип. 68—70°/11 мм, n^{20}_D 1,4273, d^{20}_4 0,8806. Гидролиз XIII 10%-ным спирт. КОН приводит к α -неопентилакриловой к-те, т. пл. 43—44° (из разб. CH_3COOH); *n*-бромфенилэфир, т. пл. 53—55°. Р-цией 0,2 моля XIV 0,1 моля X и 0,2 моля $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ получают XVI, выход 63%, т. кип. 183—184°/1 мм, n^{20}_D 1,5274, который при кипячении с 10%-ным КОН (1 час) дает α,α' -дифенил-глутаровую к-ту; два диастереоизомера, т. пл. 187—188°

159—160° (из C_6H_6), выходы 40 и 22%. Из 0,2 моля XV, 0,1 моля X и 0,2 моля C_2H_5ONa образуется XVII, выход 55%, т. кип. 189—191°/11 мм. К C_2H_5ONa в спирте прибавляют 0,2 моля IX и 0,1 моля X, кипятят 36 час., отгоняют в вакууме спирт и диэтилкарбонат, остаток гидролизуют, получают 23% α, α' -диаминоглицеровой к-ты, т. разл. 270—280°. А. Файнзилбергер (ЭММЭ).

77526. Этоксиметилмалоновый эфир (ЭММЭ). Карьер (Emme. Carirre G.), Chem. en pharmas. techn., 1958, 13, № 18, 257—260 (гол.). Обзор. Библ. 12 назв.

77527. Об одной побочной реакции при восстановлении сложных эфиров α, β -ненасыщенных кислот алюмогидридом лития. Больман, Аренс, Крицлер (Über eine Nebenreaktion bei der Reduktion α, β -ungesättigter Ester mit Lithiumalanat. Bohlmann Ferdinand, Ahrens Hanni-Lore, Kritzler Helmut), Abhandl. Braunschweig. wiss. Ges., 1957, 9, 173—176 (нем.; рез. англ.).

При действии $LiAlH_4$ на метиловые эфиры γ -триметилкротоновой (I) и кротоновой к-ты (II) образовались наряду с соответствующими ненасыщ. спиртами димеры этих спиртов, именно, 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиметил-5- β -оксэтилгептен-3 (III) и 3-оксиметил-4-метилгексен-2-ол-6- (IV). Строение III доказано гидронованием в $v-v$ $C_{14}H_{30}O_2$ (т. пл. 127°) и озонированием с образованием триметилалладегида (V). Из IV после озонирования получен CH_3CHO , а при окислении HNO_3 получена метилацетарная к-та, т. пл. 109,5°. К $r-p$ $C_2H_5OC \equiv CMgBr$ (из 26 г $C_2H_5OC \equiv CH$ в C_6H_6 -эфире) прибавлено 40 г V; получено 45 г 1-этокс-3-окс-4,4-диметилпентина-1 (VI), т. кип. 100°/18 мм. Из 28 г VI в 150 мл CH_3OH и 0,5 г H_2SO_4 при самонагревании образовался I, выход 22 г, т. кип. 54°/12 мм; к-та, т. пл. 59° (из воды). К взвеси 2,5 г $LiAlH_4$ в 100 мл эфира прибавлен по каплям $r-p$ 16 г I в 50 мл эфира; через 1 час после обычной обработки выделено 7,5 г γ -триметилкротонового спирта, т. кип. 83—85°/42 мм; β -антрахинонкарбонный эфир, т. пл. 98° (из петр. эф.), и 2,9 г III, т. кип. 170—175°/20 мм, т. пл. 108,5°. $R-p$ 100 мг III в 30 мл этилацетата при —20° обработан расчетным кол-вом O_3 ; после разложения озонида водой и Zn -пылью и перегонки с паром получен 2,4-динитрофенилгидразон V, т. пл. 213°. Аналогично 194 г II восстановлено 20 г $LiAlH_4$ в 500 мл эфира; выделено 40 г кротоливого спирта (т. кип. 40—42°/12 мм) и 25 г IV, т. кип. 120—130°/1 мм; дибензоат, т. кип. 138°/0,001 мм; ди- n -нитробензоат, т. пл. 233,5°.

А. Берлин

77528. Получение некоторых эфиров 2-метил-2-пропилпропандиола-1,3. Ди-Модика, Анжелетти (Preparazione di alcuni esteri del 2 metil, 2 n. propil, 1,3 propandiol. Di Modica G., Angeletti E.), Farmaco. Ed. scient., 1958, 13, № 4, 320—323 (итал.; рез. англ.).

Действием $SOCl_2$ на дифенилуксусную к-ту получен ее хлорангидрид (I), выход 80%, т. пл. 52—53°. К 7,35 г 2-метил-2- n -пропилпропандиола-1,3 (II) и 7 г пиридина в 20 мл CCl_4 прибавляют по каплям 12,8 г I, нагревают 1 час, из фильтрата отмывают пиридин и фракционированной перегонкой выделяют монодифенилацетат II, выход 40%, т. кип. 184—186°/0,4 мм, и бис-дифенилацетат (II), выход 14%, т. кип. 265—270°/0,4 мм. Действием $SOCl_2$ на фенилциклогексилуксусную к-ту (80°/5 час.) получен ее хлорангидрид (III), выход 74%, т. кип. 165—167°/13 мм. При взаимодействии III с II в CCl_4 в присутствии пиридина аналогично получены и выделены монофенилциклогексилацетат II, выход 55%, т. кип. 188—190°/0,5 мм, и бис-фенилциклогексилацетат II, выход 10%, т. кип. 273—275°/6 мм. Проведено исследование действия полученных эфиров на нервную систему.

В. Руденко

77529. Получение и конфигурации гептанолида и октанолида. Хейсен, Отт (Darstellung und Konfiguration von Heptanolid und Octanolid. Huisgen R., Ott H.), Angew. Chem., 1958, 70, № 10, 312 (нем.).

Окислением циклогептанола и циклооктанола с помощью трифторнадуксусной к-ты в присутствии Na_2HPO_4 в среде CH_2Cl_2 получены лактон (I) ω -оксизантановой к-ты (II) и лактон (III) ω -оксикаприловой к-ты (IV), выход 68 и 72%, т. кип. 80—81°/11 мм и 72—73°/11 мм. При гидразинолизе I и III получены гидразиды II и IV. Константа скорости щел. гидролиза I, имеющего *цис*-конфигурацию, в 30 раз больше, чем III, а III в 20—30 раз больше, чем лактона оксипеларгоновой к-ты, имеющего *транс*-конфигурацию (омыление в смеси диоксан-вода, 60:40 об. %). Судя по этим данным, а также по дипольным моментам I и III (3,70 и 2,25 D, в C_6H_6) и t -рам кипения, именно здесь, при переходе от 8-членного цикла к 9-членному, происходит изменение от *цис*- к *транс*-конфигурации. Только I обладает ясно выраженной склонностью к полимеризации.

А. Файнзилбергер

77530. О реакциях превращения метилметакрилата. Арбузова И. А., Ушаков С. Н., Плотикина С. А., Ефремова В. Н., Улезло И. К., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 5, 1266—1269

Описаны получение и превращения $CH_2=C(CH_3)-CONHCH_2OH$ (I). При нагревании с HCl (к-та) I образует $[CH_2=C(CH_3)CONHCH_2]_2O$ (II), который затем превращается в $[CH_2=C(CH_3)CONHCH_2]_3$ (III). Образование II отмечено также при получении I из $CH_2=C(CH_3)-CONH_2$ (IV). Синтезировать II по р-ции I с C_6H_5COCl в щел. среде не удалось. Под действием перекисей и УФ-света I полимеризуется с образованием полимеров линейной и 3-мерной структуры. I получают по методу Файера и Линча (РЖХим, 1955, 34380) из IV в среде CCl_4 при 45—50° в присутствии 0,1—0,4% Na (соответственно 60—18 мин.) или 0,5—1,5% C_2H_5ONa (30—0,5 мин.). В среде $C_6H_5CH_3$ (1,5% C_2H_5ONa , 15 мин.) IV дает 64% I. Смесь 40 г I, 200 мл дихлорэтана и 0,14 г HCl (к-та) нагревают 70 мин. при 45—50°, выход II 43,4%, т. пл. 80,5—81,5° (из бэл.). Нагреванием 4 г II и 20 мл дихлорэтана, содержащего 1,4 г/л HCl (к-та) (60°, 5 час.), получают III, выход 81,6%, т. пл. 161—164°. При облучении I УФ-светом (лампа ПРК-2, $\lambda \sim 3000$ Å, 35°, 19 час.) образуется 80,3% полимера, не растворимого в воде и органич. r -рителях. $R-p$ 10 г I в 100 мл воды с добавкой 0,075 моля/л H_2O_2 перемешивают в токе CO_2 7 час. при 60—70°, выход полимера 53%, характеристич. вязкость (в водн. r -ре) 0,41, растворим в воде (CH_2OH)₂ и глицерине, сильно набухает в C_6H_5N .

О. Нефедов

77531. Геометрическая изомерия нитрила глутаконо-вой кислоты. Ван-дер-Страетен, Брейланте (L'isométrie géométrique du nitrile glutaconique. Van der Straeten P., Bruylants A.), Bull. Soc. chim. belges, 1958, 67, № 3—4, 147—152 (франц.).

При синтезе нитрила глутаконо-вой к-ты (I) из *цис*- и *транс*-форм $ClCH_2CH=CHCN$ (т. кип. 55,1—55,3°/10 мм и 71—71,2°/10 мм соответственно) получен в обоих случаях только *транс*-I, идентичный с принятым ранее за *цис*-форму образцом (Legrand R., Bull. Ac. Roy. Belge, 1943 (5), 29, 256). *Транс*-I, т. кип. 127—128°/10 мм, т. пл. 33—33,5°, n_D^{20} 1,46464, d_4^{20} 1,04371, не изомеризуется в присутствии фенолята, а лишь частично осмоляется.

Г. Кондратьева

77532. О солях этилового эфира нитроуксусной кислоты с аминами. Коцур, Ташнер, Мейер (O solach nitrooctanu etylu z aminami. Kocur Marian, Taschner Emil, Mejer Stanislaw), Roczn. chem., 1957, 31, № 3, 1037—1039 (польск.; рез. англ.).

Этиловый эфир нитроуксусной к-ты образует соли

с относительно сильноосновными аминами при смешении р-ров эквимолярных кол-в компонентов в эфире и петр. эфире. Получены соли этилового эфира нитроуксусной к-ты (даны амин, т. пл. °С соли): циклогексиламин, 113—114; изопропиламин, 100—101; бензиламин, 132—133; α-аминопиридин, 69—70; этилендиамин, 141—142; пиперидин, 76—77; метиламин, 110—111. Соли можно применять для характеристики алифатич. первичных и вторичных аминов и разделения алифатич. и ароматич. аминов. Л. Яновская

77533. Амины ацетиленового ряда. Фишер Л. Б., успехи химии, 1958, 27, № 5, 589—621
Обзор. Библ. 108 назв.

77534. Исследование в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщение XI. Тетраалкилдиаминизопропиламиды двухзамещенных уксусных кислот. Миджоян А. Л., Миджоян О. Л., Айакаян ССР Гитутюннери Академия. Зекуйцнер, Докл. АН АрмССР, 1958, 26, № 4, 245—252 (рез. арм.)
Для изучения спазмолитич. активности получены соединения вида $RR'CHCONHCH(CH_2NR'_2)_2$ (I а $R'' = CH_3$, б $R'' = C_2H_5$), их оксалаты, йодметилаты и йодэтилаты. Нагреванием 2 часа смеси 60 г $[(C_2H_5)_2NCH_2]_2CHONH$ и 37 г $SOCl_2$ в 200 мл C_6H_6 получают $[(C_2H_5)_2NCH_2]_2CHNCl$, выход 80%, т. кип. 84—85°/1 мм. Также получен с выходом 87% $[(CH_3)_2NCH_2]_2CHNCl$ (II), т. кип. 60—61°/8 мм. К 60 г II · HCl в 30 мл толуола прибавляют при охлаждении 12 г NaOH в 13 мл воды, основание извлекают толуолом и кипятят 15—16 час. с 56 г фталимида K в толуоле; выход тетраметилдиаминизопропилфталимида (III) 54,1%, т. пл. 96—97°; выход тетраэтилдиаминизопропилфталимида 64,7%, т. кип. 221—223°/1 мм, n_D^{20} 1,4820, d_4^{20} 0,9892. 39,5 г III и 100 г конц. HCl кипятят 4 часа при 120°, фильтрат упаривают, обрабатывают 50%-ным NaOH и извлекают эфиром $[(CH_3)_2NCH_2]_2CHNH_2$, выход 67,3%, т. кип. 73—75°/6 мм, n_D^{20} 1,444, d_4^{20} 0,8644; $[(C_2H_5)_2NCH_2]_2CHNH_2$ (IV), выход 71%, т. кип. 83—85°/мм, n_D^{20} 1,4370, d_4^{20} 0,8763. Кипячением 8 час. Na-производного $CH_3COONH(C_6H_{11}-изо)COOC_2H_5$ (из 100 г эфира) с 80 г $C_6H_5CH_2Cl$ получено 75,8% $CH_3COONH(C_6H_{11}-изо)(C_6H_5CH_2)COOC_2H_5$ (т. кип. 170—174°/20 мм), омыление которого конц. водно-спирт. NaOH дало 69,6% к-ты, т. кип. 186°/10 мм, т. пл. 45°. Хлорангидрид изомилбензилуксусной к-ты (V), т. кип. 145—146°/10 мм. К 12 г V в C_6H_6 прибавляют при 0° 11 г IV, кипятят 1 час, насыщают K_2CO_3 и извлекают C_6H_6 Iб, $R = C_6H_5CH_2$, $R' = C_6H_{11}-изо$, выход 78,8%, т. кип. 160—161°/1 мм, n_D^{20} 1,479, d_4^{20} 0,9644; оксалат, т. пл. 145—146°. Получены I, $R' = C_6H_5CH_2$ (приводятся R, выход Ia в %, т. кип. в °С/мм, n_D^{20} , d_4^{20} , т. пл. в °С оксалата; те же данные для Iб): CH_3 , 74,3, 171—174/1, 1,510, 1,0179, 133—135; 79, 148—150/1, 1, 479, 0,9564, 144—145; C_2H_5 , 68,7 143—145/1, 1,496, 0,9848, 118—120; 72,7 187—180 (?)/2, 1,479, 0,9588, 140—141; C_3H_7 , 85,1, 188—191/1, 1,503, 0,9788, 115—118; 84,7, 158—159/1, 1,479, 0,9601, 153—154. Аллил, 76,2, 154—156/2, 1,500, 0,9885, 110—112; 83,3, 146—147/1, 1,487, 0,9656, 136—138; C_4H_9 , 74,6, 193—195/1,5, 1,515, 1,0027, 160—163; 80, 164—165/1, 1,481, 0,9526, 150—151; C_6H_5 , 70,6, —, т. пл. 42—44°, —, —, 78—80; 76, 184—185/1, 1,516, 1,0194, 151—152; $C_6H_5CH_2$, 81,3, 175—178/0,5, 1,531, 0,9961, 158—161; 74,8, 214—215/1, 1,520, 1,0069, 148—149; $C_6H_{11}-изо$, 89,3, 183—184/1, 1,498, 0,9589, 108—110. I, $R = C_6H_5$ (данные те же): 73,5, —, т. пл. 51—52, —, —, 146—147; 78,4, 196—197/1, 1,518, 0,1013 (?), 147—148. Сообщение X см. РЖХим, 1958, 28721.

77535. Улучшенный метод получения N-(2-оксипропил)-иминодиуксусной кислоты. Виллемс (An improved method for the preparation of N-(2-hydroxyethyl)iminodiacetic acid. Willems J.), Bull. Soc. chim. belges, 1958, 67, № 3—4, 167—169 (франц.)
К теплоту р-ру 11,2 моля NaOH и 20 молей

$H_2NCH_2CH_2OH$ в 1 л воды прибавляют одновременно насыщ. водн. р-р 60 молей NaCN и 4,86 л 40%-ного формалина, затем кипятят смесь 7 час. и подкисляют до pH 1,5. Выход N-(2-оксипропил)-иминодиуксусной к-ты 93%, т. пл. 191° (разл.; из воды). Г. Кондратьева

77536. Реакция трихлорацетонитрила с первичными и вторичными аминами. Часть I. Получение некоторых трихлорацетамидинов. Грайвас, Тауринь (Reaction of trichloroacetonitrile with primary and secondary amines. Part I. Preparation of some trichloroacetamidines. Grivas John C., Taurins Alfred), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 5, 771—774 (англ.)

N-замещенные трихлорацетамидины $CCl_3C(=NH)NRR'$ (I) получены при взаимодействии: а) низших первичных и вторичных аминов с трихлорацетонитрилом (II) в водн. р-рах, б) высших алифатич. и циклич. аминов с II в отсутствие р-рителей, в) ароматич. первичных аминов с II в водн. CH_3OH . К 15 мл 25%-ного водн. р-ра CH_3NH_2 прибавляют за 10 мин. 8 мл II, получают I ($R = H$, $R' = CH_3$), выход 86%, т. кип. 129°/60 мм; пикрат, т. пл. 163—164°. Аналогично получены I ($R = H$, $R' = C_2H_5$), выход 84%, т. кип. 62°/2 мм; хлоргидрат, т. пл. 224—225° (разл.), и I ($R = R' = CH_3$), выход 68%, т. кип. 51—52°/2 мм; пикрат, т. пл. 162—163°. К 3,65 г $n-C_4H_9NH_2$ прибавляют 7,2 г II, р-ция экзотермична; выделяют I ($R = H$, $R' = n-C_4H_9$), выход 92%, т. кип. 71—72°/2 мм. Этим методом получены I (перечислены R, R', выход в %, т. кип. в °С/мм, т. пл. в °С): H, $n-C_5H_{11}$, 94, 89—90/2, —; C_2H_5 , C_2H_5 , 91, 61—61,5/2, — (пикрат, т. пл. 153°); — (CH_2)₅—, 87, 80—81/1,5, — (пикрат, т. пл. 140—140,5); — $CH_2CH_2OCH_2CH_2$ —, 92, 89/1, —; H, *изо*- C_3H_7 , 91, —, 56 (испр.) (очищен возгонкой при 2 мм); H, $C_6H_5CH_2$, 89, —, 83,5 (испр.) (из водн. CH_3OH). Смесь 0,01 моля II и 0,01 моля анилина оставляют без р-рителя (или в 5 мл спирта) на 5 дней (~20°), разбавляют водн. CH_3OH (или водой), выделяют I ($R = H$, $R' = C_6H_5$), выход 54—92%, т. пл. 101—102° (испр.) (из водн. CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 180—183°. Аналогично получены I (перечислены R, R', выход в %, т. пл. в °С (испр.)) H, $C_6H_4OC_2H_5-n$, 94, 104; H, $C_6H_4CH_3-n$, 92, 138,5; H, $C_6H_4CH_3-m$, 95, 100; H, $C_6H_4CH_3-o$, 83, 73. В. Руденко

77537. Выделение ацетамидина. Дейвис, Парсонс (Isolation of acetamidine. Davies Mansel, Parsons A. E.), Chemistry and Industry, 1958, № 21, 628—629 (англ.)
Обработкой насыщ. р-ра хлоргидрата ацетамидина (I основание) конц. р-ром NaOH на холоду выделен I, бесцветное масло, сохраняющееся при —40° в течение нескольких дней. I разлагается при 20°, легко гидролизуется, с HCl-газом в абс. спирте снова дает I · HCl.

Г. Кондратьева

77538. О восстановлении диметилового эфира изонитрозомаляновой кислоты (оксима диметилового эфира мезоксалево́й кислоты). Тот, Янжо (Data on the reduction of dimethyl isonitroso-malonate (dimethyl mesoxalic oxime). Tóth J., Jánzsó G.), Acta phys. et chem. Szeged, 1957, 3, № 1—4, 125—128 (англ.)

Проведено изучение р-ции каталитич. восстановления $HON=C(COOCCH_3)_2$ (I) и ацетилирования образующегося $H_2NCH(COOCCH_3)_2$. При гидрировании I в смеси $(CH_3CO)_2O$ и лед. CH_3COOH над 16%-ным Pd/C 20°, 48 час. или 60° выделено 33,6% $CH_3CONHCH(COOCCH_3)_2$ (II). Гидрирование 100 г I в 150 мл CH_3OH над 40 г скелетного Ni проходит при 60 ат за 5 час. Лучший метод обработки — нагревание с $(CH_3CO)_2O$ (1 час. 80—90°) и упаривание через 24 часа — приводит к II с выходом 67%, т. пл. 127° (из сн.). В. Руденко

77539. Получение и разложение азаалканов с электроотрицательными заместителями в α-положении.

Инамото (Inamoto Naoki), Юки госэй кага-ку гёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japon, 1957, 15, № 12, 623—636 (японск.)
Обзор. Библ. 88 назв.

Г. К.

77540. Реакция изоцианатов с трис-(оксиметил)-аминометаном. Невилл (Reaction of isocyanates with tris(hydroxymethyl) aminomethane. Neville Roy G.), J. Organ. Chem., 1958, 29, № 5, 750—751 (англ.)

Для изучения производных мочевины синтезированы соединения типа $RNHCONHC(CH_2OH)_3$ (I) взаимодействием трис-(оксиметил)-аминометана (II) с эквивалентным кол-вом изоцианата (III) в разб. $iso-C_3H_7OH$ (IV). К горячему р-ру 35 мл IV прибавляли 0,1 моля II в 25 мл воды, затем при кипении 0,1 моля III в 15 мл IV по каплям за 2 мин., смесь кипятили 10 мин., охлаждали, отфильтровывали I [приведены R, выход в %, т. пл. в °C (из IV)]: аллил, 79, 140; $iso-C_3H_7$, 75, 165; $n-C_4H_9$, 82, 145; $n-C_5H_{11}$, 81, 162; C_6H_5 , 85, 196; циклогексил, 82, 189; $n-C_8H_{17}$, 79, 140; 1-нафтил, 96, 215; $n-C_{12}H_{25}$, 89, 141; 2-бензил, 95, 188; $n-C_{18}H_{37}$, 97, 64. Из 0,1 моля толил-2,4-диизоцианата и 0,2 моля II в 75 мл IV получали толил-2,4-бис-3'-трис-(оксиметил)-метилмочевину, т. пл. 207—208° (из IV). 0,1 моля дифенилметан-4,4'-диизоцианата прибавляли к смеси 0,2 моля II, 20 мл воды и 75 мл IV, по окончании р-ции кипятили 15 мин., выделяли 4,4'-бис-3'-трис-(оксиметил)-метилуреидо-дифенилметан, выход 98%, т. пл. 188° (из IV).

В. Тынянкина

77541. Получение тригуанида и некоторых алкилзамещенных тригуанидов. Нанди, Филиппе (The preparation of triguanide and of certain alkyl substituted triguanides. Nandi K. N., Phillips M. A.), Chemistry and Industry, 1958, № 24, 719 (англ.)

Сульфат тригуанида $[NH_2C(=NH)NHC(=NH)NHC(=NH)NH_2]$ и сульфаты 1,1-диалкилтригуанидов получены нагреванием сульфата бигуанида (I) с цианамидом (II) или диалкилцианамидом при 180°. Полученные соединения мало растворимы в холодной воде; при кипячении с $BaCl_2$ в воде, среде они превращаются в хлоргидраты соответствующих тригуанидов, которые выделяют осаждением спиртом. Нагревание хлоргидрата бигуанида (получен аналогично с II или диметилцианамидом) приводит к HCl-солям тригуанидов, однако, возможно, что полученный таким способом хлоргидрат диметилтригуанида имеет строение $NH_2C(=NH)N[C(=NH)NH_2]C(=NH)N(CH_3)_2$. Исходный I синтезирован нагреванием дициандиамида, NH_3 и $CuSO_4$ под давлением при 110° и выделен из Cu-соли действием H_2SO_4 .

Г. Кондратьева

77542. Строение изомерных оксимочевин. Экнер (Constitution of the isomeric hydroxyureas. Ezner O.), Collect. Czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 2, 272—279 (англ.; рез. русск.)
См. РЖХим, 1958, 21359.

77543. О β-меркаптоэтилмочевине. Шёберль, Хансен (Über den β-Mercaptoäthyl-harnstoff. Schöberl Alfons, Hansen Günter), Chem. Ber., 1958, 91, № 5, 1055—1057 (нем.)

Действием NaOH на 2-иминотиазолидин (I) получена β-меркаптоэтилмочевина (β-уреидоэтилмеркаптан) (II). Она почти лишена запаха, легко растворима в воде. II в водн. р-ре обладает кислым характером; с другой стороны, II, будучи производным мочевины, может служить акцептором протонов. II обладает каталитич. действием (особенно, в слабощел. р-рах), т. е. способностью изменять форму волос и пригодна для завивки волос человека и животных. II может восстанавливать дисульфидные группировки в белках и ферментах. 0,11 моля бромгидрата I (т. пл. 173°, получен р-цией бромгидрата β-бромэтиламина с KCNS) в 20 мл воды встряхивают при охлаждении льдом с 40 мл 45%-ного NaOH, извлекают бензолом (в перфо-

раторе, 8 час.) I, выход 82%, т. пл. 78° (неочищ.) 0,09 моля I в 95 мл 2 н. NaOH смешивают с небольшим кол-вом $(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$ (III), нагревают 2 часа на бане при встряхивании, подкисляют разб. H_2SO_4 до pH 4,2, добавляют III, извлекают эфиром (в перфораторе, 4 дня) II, выход 78%, т. пл. 104—110°, образует плохо растворимые меркаптиты Pb, Cd и Cu, легко растворима в полярных, плохо в неполярных р-рителях. При стоянии р-ра происходит гидролиз II, образуется цистеамин и pH растет. Описан метод обработки волос с помощью II. А. Файнзильберг 77544. Аминокислоты. V. 1,3-ди-(ω-карбоксиалкил)-тиомочевин и их химия. Мак-Кей, Тарлтон, Петри, Стейермарк, Мосли (Amino acids. V. 1,3-Di-(ω-carboxyalkyl)-thioureas and their chemistry. McKay A. F., Tarlton E. J., Petri S. I., Steyermark P. R., Mosley M. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1510—1517 (англ.)

Щелочные соли ω-аминокислот $NH_2(CH_2)_nCOOH$ (I к-та), образующихся при гидролизе соответствующих лактамов, конденсируются с CS_2 в 1,3-ди-(ω-карбоксиалкил)-тиомочевин общей ф-лы $SC[NH(CH_2)_nCOOH]_2$ (II). Последние, за исключением II ($n = 10$ и 14), при окислении NaOCl или H_2O_2 превращаются в соответствующие 1,3-ди-(ω-карбоксиалкил)-мочевин $OC[NH(CH_2)_nCOOH]_2$ (III). III ($n = 14$) в виде ее диэтилового эфира удалось получить лишь кипячением диэтилового эфира II ($n = 14$) с водно-спирт. р-ром $AgNO_3$. Аналогично синтезируют диэтиловый эфир III ($n = 10$). Дегидратация II ($n = 3$) и III ($n = 3$) при-

водят к производным пирролидона-2 вида $OC(CH_2)_nN-CXNH(CH_2)_nCOOH$ [$X = S$ (IV) и O (IVa)]. II под действием HNO_2 в среде H_2SO_4 или CH_3COOH превращаются в 1-нитрозо-1,3-ди-(ω-карбоксиалкил)-тиомочевин, а в среде HNO_3 превращаются в соответствующие производные мочевины типа $HOOC(CH_2)_nN(NO)-CONH(CH_2)_nCOOH$ (V), которые при нагревании со щелочью или минер. к-той переходят в III. Р-ция V с NH_3 и аминами $RR'NH$ (VI) приводит к образованию несимметричных производных мочевины общей ф-лы $RR'NCONH(CH_2)_nCOOH$ (VII) и соответствующих ω-оксикарбоновых к-т $HO(CH_2)_nCOOH$ (VIII). С $H_2N(CH_2)_6NH_2$ (IX) V ($n = 10$) образует $H_2N(CH_2)_6NHC(=O)NH(CH_2)_6COOH$ (X). Синтез несимметричных дикарбоксиалкилпроизводных тиомочевин и мочевины общей ф-лы $HOOC(CH_2)_nNHCXNH(CH_2)_mCOOH$ [$X = S$ (XI) или O (XIa)], исходя из соответствующих I и CS_2 через $NaSCSNH(CH_2)_nCOONa$ (XII), связан со значительными трудностями отделения образующихся XIa и особенно XI от примеси соответствующих II или III. Образование XII доказано превращением ее в $C_6H_5CH_2SCSNH(CH_2)_nCOOH$ (XIII). 5-метилпирролидон-2 (XIV) синтезируют из левулиновой к-ты по р-ции Лейкарта, выход 29%, т. кип. 113°/5 мм, $n_D^{25} 1,4719$, $d_4^{25} 1,031$. Перегруппировкой оксимов циклопентанона и циклогептанона получают соответственно α-пиперидон, выход 80%, т. кип. 149°/26 мм, т. пл. 37—38°, и ε-энантолакт, выход 88,2%, т. кип. 115°/11 мм. Смесь 0,22 моля $(CH_2)_{14}(COOH)_2$ (XV) и 0,14 моля диэтилового эфира XV превращают (Jones R. G., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2350) с выходом 33% в моноэтиловый эфир XV, т. пл. 59—63° (из сп.), который действием $SOCl_2$ переводят в $C_2H_5OCO(CH_2)_{14}COCl$, выход 73%, т. кип. 184—190°/0,1—0,3 мм, т. пл. 38—39°, и затем в амид $C_2H_5OCO(CH_2)_{14}CONH_2$ (XVI), выход 64%, т. пл. 92—93° (из водн. сп.). Р-р 0,037 моля XVI в 150 мл абс. CH_3OH обрабатывают 95 мл 0,875 н. р-ра CH_3ONa в CH_3OH , приливают по каплям 0,086 моля Br_2 (0—5°, перемешивание), кипятят 30 мин., упаривают до 85 мл и разбавляют водой, выпадает $CH_3OCONH(CH_2)_{14}COOC_2H_5$, выход 91%, т. пл. 64—65° (из

води. CH_3OH). Последний при кипячении с конц. HCl (3 часа) дает хлоргидрат I ($n = 14$), выход 66%, т. пл. 152—153° (из воды, подкисленной HCl). Кипячением р-ра 1,3 моля ϵ -капролактама (XVII) и 115 мл конц. HCl в 1 л воды (4 часа) получают хлоргидрат I ($n = 5$), выход 92%, т. пл. 132—133°; последний при кипячении с абс. CH_3OH (2 часа) образует с выходом 97% хлоргидрат метилового эфира I ($n = 5$) (XVIII-эфир), который при обработке избытком сухого NH_3 дает XVIII, выход 78%, т. кип. 75—78°/1 мм. Смесь 0,5 моля XVII, 186 мл воды и 1 моля NaOH кипятят 90 мин., нейтрализуют конц. HCl (~20°), прибавляют 0,276 моля CS_2 , перемешивают 2 часа при 25—40°, избыток CS_2 отгоняют, остаток кипятят ~7 час., при подкислении конц. HCl до pH 0,9 выпадает II ($n = 5$), выход 96—100%, т. пл. 128—129° (из воды). Аналогично синтезированы следующие II (приведены n , выход в %, т. пл. в °C): 3, 87, 161—162; 4, 82,5, 158—159; 6, 56,5, 142—143; 10, 89, 136—137; 14, 82, 121—122. Таким же путем из XIV получают 1,3-ди-(α -метил- γ -карбоксипропил)-тиомочевину (XIX), выход 52%, т. пл. 155—156° (из водн. CH_3OH): диэтиловый эфир, выход 68%, т. пл. 58°. Смесь 0,613 моля XVIII и 0,6 моля CS_2 в абс. CH_3OH выдерживают ~12 час. при ~20°, разбавляют 300 мл абс. CH_3OH и кипятят 17 час., выход диметилового эфира II ($n = 5$) 63,4%, т. пл. 50—51° (из 75%-ного CH_3OH). Р-р 0,01 моля II и 0,04 моля KOH в 20 мл воды обрабатывают 37,4 мл 1,07 M р-ра NaOCl (20—25°, 7 мин.) или 16,1 мл 2,55 M р-ра H_2O_2 (5—10°, 10 мин.), через несколько часов (~20°) смесь фильтруют, при подкислении фильтрата 10%-ной HCl выпадает III (указаны n , выход в %, т. пл. в °C): 3, 88, 157—158; 4, 76, 194—195; 5, 89—94,5, 163—164; 6, 93, 172—173. Аналогично переводят XIX в 1,3-ди-(α -метил- γ -карбоксипропил)-мочевину, выход 59%, т. пл. 164—165°; диметиловый эфир, выход 90%, т. пл. 130°. Превращение исходных лактамов в III может быть осуществлено также без промежуточного выделения II, выход III ($n = 5$) 89%. При нагревании с избытком спирта RON в присутствии конц. H_2SO_4 II и III образуют соответствующие эфиры. Получены $\text{SC}(\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{COOR})_2$ (перечисляются n , R , выход в %, т. пл. в °C): 3, CH_3 , 80, 48; 4, C_2H_5 , 24, 36—37; 5, CH_3 , 85, 51; 5, C_2H_5 , 98, 53—54; 5, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, 11,9, 29; 5, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, 87, 42; 5, $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$, 93, 53—54; 5, $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$, 100, 71; 6, CH_3 , 73, 46—47; 10, C_2H_5 , 98, 57; 14, C_2H_5 , 86, 75—76. Для $\text{OC}(\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{COOR})_2$ указаны те же показатели: 3, CH_3 , 75, 112; 3, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, 98, 46; 3, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, 99, 61; 3, $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$, —, 73; 3, $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$, —, 90, 5; 4, CH_3 , 72, 113; 5, CH_3 , 100, 101,5; 5, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, 96, 59,5; 5, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, 89, 74,5; 5, $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$, 90, 81; 5, $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$, 98, 91,5; 6, CH_3 , 50, 103. К горячему р-ру 0,48 ммоль диэтилового эфира II ($n = 14$) в 5 мл спирта прибавляют р-р 1,1 ммоль AgNO_3 в 83%-ном спирте, кипятят 20 мин., фильтруют, из фильтрата при разбавлении водой выпадает диэтиловый эфир III ($n = 14$), выход 86%, т. пл. 103° (из сп.), который при омылении KOH в среде $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (3 часа кипячения) дает III ($n = 14$), выход 97%, т. пл. 137—138° (из сп.). Аналогично из диэтилового эфира II ($n = 10$) получают диэтиловый эфир III ($n = 10$), выход 89%, т. пл. 97°, и затем III ($n = 10$), выход 86%, т. пл. 165—166°. При нагревании в вакууме 0,008 моля II ($n = 3$) с 0,2 г моногидрата $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ (180—195°/30 мм, 10 мин.) образуется 58,8% IV, т. пл. 128,5—129,5° (из водн. ацетона). Аналогично из III ($n = 3$) получают IVа, выход 53,2%, т. пл. 116,5—117,5° (из воды). К р-ру 0,177 моля KNO_2 в 280 мл 70%-ной CH_3COOH прибавляют 0,158 моля II ($n = 5$) и 0,177 моля KNO_2 (0—5°, 25 мин., перемешивание), смесь перемешивают 30 мин., выход 1-нитрозо-1,3-ди-(ϵ -карбокси-пропил)-тиомочевины 86%, т. пл. 95—96° (из бзл.-петр. эф.). Р-р 12 мл 18%-ной HNO_3 и 20 мг NaNO_2 до-

бавляют к 0,01 моля II ($n = 5$) (~15°, 15 мин.) и перемешивают 2,5 часа при 15—20°, выход V ($n = 5$) 93%, т. пл. 106—106,5° (из водн. ацетона). Обработкой суспензией 0,0017 моля III ($n = 5$) в 15 мл 35%-ной HNO_3 р-ром 0,0017 моля KNO_2 в 2 мл воды (0—5°, ~30 мин.) с последующей выдержкой (~20°, ~12 час.) получают 84,5% V ($n = 5$). Аналогично синтезируют V ($n = 3$), выход 70%, т. пл. 103—104°. Р-ция 0,001, 1 моля II ($n = 10$) с 0,5 ммоль KNO_2 в 30 мл конц. HNO_3 (15 мин. перемешивания при 0—5°) приводит к V ($n = 10$), выход 100%, т. пл. 89—90° (из бзл.-петр. эф.). V ($n = 5$) при кипячении с 10%-ной HCl (10 мин.) дает 63% III ($n = 5$). Р-р 0,003 моля V ($n = 5$) в 8 мл 5%-ного KOH нагревают 60 мин. при ~100°, подкислением 10%-ной HCl осаждают 39,2% III ($n = 5$); из фильтрата выделяют 81 мг хлоргидрата I ($n = 5$), т. пл. 129—130°. Замена KOH на NaHCO_3 повышает выход III ($n = 5$) до 45,4%. Р-ция V ($n = 10$) с 5%-ным NaHCO_3 (~100°, 10 мин.) дает 80% III ($n = 10$). Суспензию 0,0631 моля V ($n = 5$) в 200 мл 13,5%-ного NH_4OH нагревают 30 мин. при ~100°, выделяют VII ($R = R' = \text{H}$, $n = 5$), выход 84—98,5%, т. пл. 176—176,5° (из сп.); из маточного р-ра эфиром выделяют и перегоняют ϵ -капролактон (n^D_{20} 1,4428, d_4^{20} 1,029), который при нагревании с $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (12 час.) дает гидразид VIII ($n = 5$), т. пл. 114° (из сп.). Нагреванием V с 3,25—5,7 экв VI или его вода. р-ра (~100°, 15—30 мин.) получают следующие VII (приведены R , R' , n , выход в %, т. пл. в °C): H , H , 3, 76, 177—178; C_2H_5 , H , 3, 12,7, 83—84; $\text{изо-C}_3\text{H}_7$, H , 3, 59, 126—127; $n\text{-C}_4\text{H}_9$, H , 3, 60, 105; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, H , 3, 85, 133—134; C_2H_5 , C_2H_5 , 3, 93, 90—91; $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, 3, 97, 132—133; $\text{изо-C}_3\text{H}_7$, $\text{изо-C}_3\text{H}_7$, 3, 62, 104—105; $\text{трет-C}_4\text{H}_9$, H , 3, 59, 103—104; C_6H_{11} , C_6H_{11} , 3, 56, 125—126; CH_3 , H , 5, 80, 125—126; C_2H_5 , H , 5, 74,8, 112—113; $n\text{-C}_4\text{H}_9$, H , 5, 86, 96—97; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, H , 5, 96,8, 133—134. Этерификацией V абс. спиртом, содержащим 12% HCl (~20°, ~12 час.), получают следующие эфиры $\text{RNHC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{COOC}_2\text{H}_5$ (указаны R , n , выход в %, т. пл. в °C): $\text{изо-C}_3\text{H}_7$, 3, 44, 85—86; $n\text{-C}_4\text{H}_9$, 3, 68, 48—49; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, 3, 69, 58; $\text{трет-C}_4\text{H}_9$, 3, 61, 53—54; CH_3 , 5, 30, 84—85; $n\text{-C}_4\text{H}_9$, 5, 86, 57—58. Аналогично VII синтезируют $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NCO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, выход 90%, т. пл. 110—111°; этиловый эфир, выход 65%, т. пл. 60—61°, а также

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{NCO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, выход 21%, т. пл. 124—125°. К суспензии 0,0065 моля V ($n = 10$) в 20 мл воды прибавляют 0,01 моля IX, нагревают 15 мин. при ~100°, через 2 часа (~20°) отделиют X, выход 78%, т. пл. 203—204° (разл.; из воды), не растворима в воде и органич. р-рителях, пикрат, т. пл. 96—97° (из ацетона-петр. эф.). Кипячением X с избытком CH_3OH , насыщ. HCl (2 часа), получают метиловый эфир X; пикрат, выход 73%, т. пл. 96—97° (из водн. сп. и водн. ацетона). Р-р 0,2 моля пирролидона-2 и 0,4 моля NaOH в 50 мл воды кипятят 90 мин., обрабатывают при 15—20° 0,2 моля CS_2 , добавляют 0,2 моля $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ и перемешивают 2 часа, выход XIII ($n = 3$) 60,8%, светлые желтые кристаллы, т. пл. 115—116° (из бзл.). Смесь 0,2 моля XVIII, 0,4 моля NaOH и 60 мл воды кипятят 1 час, обрабатывают 0,2 моля CS_2 , перемешивают 1 час при 15—20° и 2 часа при ~20°, прибавляют р-р 0,2 моля I ($n = 3$) в 66 мл воды, кипятят 7 час., при pH 2,0 выделяют неочищ. XI ($n = 3$, $m = 5$), выход 83,2%, т. пл. 96—100°. 10 г последнего при окислении NaOCl образуют 7,5 г в-ва с т. пл. 120—155°, из которого кристаллизацией из водн. ацетона выделяют 1,24 г III ($n = 5$) и 2,25 г XIa ($n = 3$, $m = 5$) с т. пл. 125—130°; диметиловый эфир, выход 80%, т. пл. 88—89° (из бзл.). Последний при омылении NaOH (30 мин. кипячения) превращается в XIa ($n = 3$, $m = 5$), выход

и по-
($n = 5$)
брабной
35%-ной
5 (0-5°
-12 час.)
тезируют
и 0,001, 1
мл конц.
иводит к
бал.-петр.
ной HCl
я V ($n =$
мин. при
39,2% HI
идрата I
HCO₂ по-
($n = 10$)
III ($n =$
200 мл
100°, вы-
4-98,5%,
эфиром
D 1,4428,
H₂N₂·H₂O
114° (из
его водн.
цне VII
H, H, 3,
H, 3, 59,
85, 133-
97, 132-
H, H, 3,
H, 5, 80,
86, 96-
I в абс.
ас.), по-
COOC₂H₅
I, 3, 44,
69, 58;
C₂H₅ 5,
(CH₂)₄N-
; этило-
также
т. пл.
в 20 мл
ин. при
од 78%,
на в во-
-97° (из
CH₃OH,
эфир X;
и водн.
я NaOH
ри 15-
и пе-
светло-
Смесь
кипяят
пшавот
ют р-р
с., при
выход
слення
з кого-
т. 1,24 г
125-
89° (из
кипя-
выход

86,6%, т. пл. 135—136° (из воды). Сообщение IV см. О. Нефедов РЖХИМ, 1957, 71797.

77545. Каталитическая изомеризация дициклопентилена под давлением водорода. Шуйкин Н. И., Черкашин М. И., Гайворонская Г. К., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 5, 626—628

Дициклопентил (I) (т. кип. 189°/753 мм, 55,5°/22 мм, n_D^{20} 1,4642, d_4^{20} 0,8650) при 450° и давлении 20 ат H₂ над 0,5%-ной Pt/Al₂O₃ и 0,5%-ной Pt/ZrO₂ (об. скорость пропускания I 0,5 час⁻¹, мол. соотношение H₂: I = 4:1) изомеризуется преимущественно в смесь *цис*- и *транс*-декалинов с последующим дегидрированием их в тетралин и нафталин, причем I над Pt/ZrO₂ изомеризуется в меньшей степени. В случае Pt/Al₂O₃ образуется также незначительное кол-во парафиновых углеводородов. I над чистыми Al₂O₃ и ZrO₂ в тех же условиях не изомеризуется. Л. Хейфиц

77546. Синтез моноалкилциклогексанов состава C₁₅—C₁₈ с повышенной плотностью. Соколова Е. Б., Краснова Г. В., Журавлева Т. А., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 330—334

Синтезированы 4 новых моноалкилциклогексана с одним или двумя четвертичными атомами углерода в боковой цепи — 2,4-диметил-4-циклогексилгептан (I), 2,6-диметил-4-пропил-4-циклогексилгептан (II), 2,2,4,6-тетраметил-4-циклогексилгептан (III) и 2,2,5-триметил-3-циклогексилгептан (IV). Плотность I—IV значительно превышает плотность моноалкилциклогексанов того же состава с нормальной или малоразветвленной боковой цепью, причем увеличение плотности в связанное с ним увеличение объемной теплопроводности составляет ~ 3%, что представляет значительный практич. интерес. Для получения I из метилизобутилкетона и C₄H₉MgBr приготовлен 2,4-диметилгептанол-4 (т. кип. 82,5—85°/3 мм, n_D^{20} 1,4340, d_4^{20} 0,8246), который при взаимодействии с HCl (газ) (20 час. при 0°) дает 4-хлор-2,4-диметилгептан (V), выход 70,8%. т. кип. 105,8—107°/16—18 мм, n_D^{20} 1,4361, d_4^{20} 0,8615. При кипячении 500 г C₆H₆, 7 г AlCl₃ и 50 г V получают 2,4-диметил-4-фенилгептан (VI) (выход 32,7%, т. кип. 146—148°/20 мм, n_D^{20} 1,4920, d_4^{20} 0,8727), превращающийся при гидрировании в метилциклогексане над скелетным Ni в I, выход 15 г (из 20 г VI), т. кип. 169—171°/40 мм, т. заст. —53°, n_D^{21} 1,4585, d_4^{20} 0,8406. II синтезирован следующим образом. Взаимодействием C₆H₅COOC₂H₅ с CH₂=C(CH₃)CH₂Cl (VII) и Mg в абс. эфире получен 2,6-диметил-4-пропилгептанин-1,6-ол-4 (выход 45,9%, т. кип. 104—106°/10 мм, n_D^{20} 1,4590, d_4^{20} 0,8654), который при гидрировании над скелетным Ni (120°, начальное давление 108 ат) образует 2,6-диметил-4-пропилгептанол-4, т. кип. 90—92,5°/13 мм, n_D^{20} 1,4365, d_4^{20} 0,8315; последний взаимодействием с HCl переведен в хлорид, который с C₆H₆ в присутствии AlCl₃ дает 2,6-диметил-4-пропил-4-фенилгептан (VIII) (выход 31,8%, т. кип. 146—146,8°/10 мм, n_D^{20} 1,4905, d_4^{20} 0,8714), превращающийся при гидрировании в спирте над скелетным Ni (180°, начальное давление 140 ат) в II, выход 17 г (из 20 г VIII), т. кип. 136—138°/5 мм, т. заст. —46°, n_D^{20} 1,4645, d_4^{20} 0,8450. Для получения III из метилнеопентилкетона, VII и Mg в абс. эфире приготовлен 2,2,4,6-тетраметилгептан-6-ол-4 (выход 70%, т. кип. 90—92°/20 мм, n_D^{20} 1,4491, d_4^{20} 0,8457), который гидрируется над скелетным Ni (120°, начальное давление 120 ат) в 2,2,4,6-тетраметилгептанол-4 (IX), т. кип. 98—100°/25 мм, n_D^{20} 1,4370, d_4^{20} 0,8241. Алкилирование C₆H₆ действием IX в присутствии AlCl₃ в гептане при —10° приводит к 2,2,4,6-тетраметил-4-фенилгептану (выход 23,2%, т. кип. 148—150°/20 мм, n_D^{20} 1,4910, d_4^{20} 0,8734), превращающемся при гидрировании над скелетным Ni (180—190°, начальное давление 160 ат) в III, т. кип. 143—145°/10 мм, т. заст.

—48°, n_D^{20} 1,4645, d_4^{20} 0,8392. IV получен следующим образом. Из фенил-трет-бутилкетона, VII и Mg в абс. эфире приготовлен 2,2,5-триметил-3-фенилгексен-5-ол-3 (выход 55%, т. кип. 120—122°/8 мм, n_D^{20} 1,5160, d_4^{20} 0,9610), который дегидратировался над безводн. CuSO₄ при 150—160°/50—60 мм. Продукт дегидратации (т. кип. 113—115°/5 мм, n_D^{20} 1,5240, d_4^{20} 0,9238), не полученный в чистом виде, при гидрировании в метилциклогексане над скелетным Ni (180—190°, начальное давление 90 ат) превращался в IV, т. кип. 102—103°/5 мм, т. заст. —60°, n_D^{20} 1,4638, d_4^{20} 0,8422. Л. Хейфиц

77547. Новый синтез *цис*-циклогександиола-1,2. Братчер, Эванс III (A new synthesis of *cis*-1,2-cyclohexanediol. Bratcher Frederick V., Jr., Evans George, III), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 618 (англ.)

Предложен новый метод синтеза *цис*-циклогександиола-1,2 (I), состоящий в обработке циклогексена (II) J₂ и CH₃COOAg в CH₃COOH. К 16 г CH₃COOAg в 150 мл лед. CH₃COOH прибавляют при перемешивании 3,42 г II, 11,7 г J₂ (за 30 мин.) и затем 0,67 г воды, нагревают 3 часа при 90—95°, охлаждают, отфильтровывают AgJ и образовавшийся моноацетат I омыляют метанольным р-ром КОН, выход I 66%, т. пл. 97—98° (из CCl₄). Применение JCl вместо J₂ снижает выход I до 32%. Л. Хейфиц

77548. Эпоксидация 1-ацетоксциклогексена и перегруппировка 1-ацетокси-1,2-эпоксидциклогексана. Шайн, Хант (The epoxidation of 1-acetoxycyclohexene and the rearrangement of 1-acetoxycyclohexene oxide. Shine H. J., Hunt G. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 10, 2434—2435 (англ.)

Окисление 1-ацетоксциклогексена, т. кип. 72°/15 мм, n_D^{25} 1,4560, C₆H₉COOON в CHCl₃ в присутствии безводн. Na₂SO₄ (8 час. при 0°) приводит к 1-ацетокси-1,2-эпоксидциклогексану (I), выход 55%, т. кип. 48°/2 мм, n_D^{25} 1,4475, d_4^{25} 1,0945. Строение I подтверждено ИК-спектром, восстановлением I LiAlH₄ в смесь *цис*- и *транс*-циклогександиолов-1,2 и образованием при гидролизе I 5%-ной HCl димера 2-оксидциклогексанона и CH₃COOH, однако I по константам сильно отличается от соединения, описанного ранее (Mousseron M., Jacquier R., Bull. Soc. chim. France, 1950, 698) как I. I при нагревании до 110° изомеризуется в 2-ацетоксидциклогексанон; эта изомеризация идет медленно и при многодневном стоянии I при ~20° в темноте. Приведен ИК-спектр I. Л. Хейфиц

77549. Стереохимия диеновой конденсации 1-а-ацетоксивинил-Δ¹-циклогексена с малениновым ангидридом. Назаров И. Н., Кучеров В. Ф., Андреев В. М., Сегаль Г. М., Докл. АН СССР, 1958, 119, № 5, 945—948

Показано, что жидкий аддукт, образующийся при конденсации 1-а-ацетоксивинил-Δ¹-циклогексена с малениновым ангидридом в кипящем C₆H₆ наряду с основным ангидридом *анти-цис*-4-ацетокси-Δ⁴-окталиндикарбоновой-1,2 к-ты (I к-та) содержит 5—6% изомерного *син-цис*-аддукта (II). Наличие II, образующегося в результате протекания р-ции в соответствии с принципом Альдера, доказано получением из него при омылении 0,05%-ной HCl *транс-син-цис*-4-кетодикалиндикарбоновой-1,2 к-ты (III), т. пл. 177—178°; гидрат, т. пл. 142—144° (разл.); диметиловый эфир (IV), т. пл. 93—94° (из эф.-петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 208—209° (из сп.-хлф.). IV с CH₃ONa изомеризуется в известный *транс-анти-транс*-диэфир, а при восстановлении по Клемменсену дает известную *транс-син-цис*-декалиндикарбоновую-1,2 к-ту. III с выходом 10—15% выделена и из продуктов кислотного омыления индивидуальной I, что, по-видимому, свидетельствует о нестереоспецифичности омыления енолацетатной группы. Конфигурация III и IV доказана

следующим образом. Ангидрид *син-цис*- Δ^4 -окталиндикарбоновой-1,2 к-ты окислен OsO_4 и после обработки продукта гидроксиглирования CH_2N_2 выделен диметиловый эфир соответствующей диоксикислоты (V), т. пл. 122—123° (из эф.- CH_3OH), конфигурация которой отвечает присоединению OsO_4 со стороны, противоположной COOH -группам. В благодаря аксиальному расположению третичного гидроксила легко дегидратируется с *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ (10 мин. при 120—130°/100 мм), давая IV. Это превращение не затрагивает центров асимметрии при $\text{C}(1)$, $\text{C}(2)$, $\text{C}(9)$ и приводит к *транс*-сочленению циклов, чем однозначно доказывается *транс-син-цис*-конфигурация образующегося при этом IV.

Л. Хейфиц
77550. Димеризация 3-метилпентен-3-она-2. Такэсима, Имасэки, Огата (The dimerization of 3-methyl-3-penten-2-one. Takeshima Tatsuo, Imaseki Teruyasu, Ogata Sachiko, Bull. Chem. Soc. Japan, 1958, 31, № 1, 4—6 (англ.))

3-Метилпентен-3-он-2 (I) при перемешивании с NaNH_2 в сухом эфире при *т-ре* от —2 до 6° образует димер (II), имеющий строение 4-ацетил-2,3,4,5-тетраметилциклогексана-1 или 3-ацетил-3,4,5,6-тетраметилциклогексана-1, выход ~30%, т. кип. 140—164°/23 мм, т. пл. 80—81,5° (из CH_3OH); семикарбазон, т. пл. 217° (разл.; из сп.), при быстром нагревании т. пл. 240° (разл.; из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 200—201° (из $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$); *бис*-ДНФГ, т. пл. 236—237° (разл.; из $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$); при быстром нагревании т. пл. 263—264° (разл.; из $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$); фенилгидразон (ФГ), т. пл. 155—156° (из $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ -сп., в запаянном капилляре); *бис*-ФГ, т. пл. 155—156° (из CH_3OH - $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, в запаянном капилляре); гидразон, т. пл. 130—131° (из сп.). При попытке окисления II гипобромитом К при ~20° образуется трибромпроизводное II (III), выход 3 г (из 5 г II), т. пл. 81° (разл.; из сп.), при быстром нагревании т. пл. 100—101° (разл.; из сп.); ДНФГ III, т. пл. 145° (разл.; из сп.- $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), при быстром нагревании т. пл. 157—158° (разл.; из сп.- $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$). Применение меньшего кол-ва гипобромита приводит к дибромпроизводному II; ДНФГ, т. пл. 160° (разл.; из $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), при быстром нагревании т. пл. 174° (разл.; из $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$). Димеризация окиси мезитила в условиях, применявшихся для I, приводит к димеру, имеющему строение 2-ацетил-1,3,3,5-тетраметилциклогексен-5-ола-1, т. пл. 74—75° (из сп.). Л. Хейфиц

77551. О синтезе 3-арил-5-карбоксикислотоксенов-2-онов и их превращении в 3-арилциклогептадиен-2,4-оны. Жюлия, Бонне (Sur la synthèse d'aryl-3-carboxy-5-cyclohexen-2-ones et leur transformation en aryl-3-cycloheptadien-2,4-ones. Julia Sylvestre, Bonnet Yannik, Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1354—1359 (франц.))

При взаимодействии этилового эфира бензоилакриловой к-ты (I) (II к-та) с ацетоуксусным эфиром (III) (27 г I и 18 г III в 50 мл *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ обрабатывают 20 мл водн. р-ра тритона В, выдерживают ~12 час. при ~20°, выливают в воду), происходит присоединение III в β -положение по отношению к CO -группе I и последующая циклизация, приводящие к 5,6-дикарбэтоксис-3-фенил-3-оксициклогексанону (IV) [выход 36%, т. пл. 113° (из бал.-петр. эф.)] и маслообразному продукту (V), выход 59%. При замене в этой р-ции тритона В на *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ (к 10,2 г I и 10 г III в 10 мл *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ прибавляют 2,9 г К в 60 мл *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, кипятят 5 час., затем выливают в воду) получены 6-карбэтоксис-5-карбоксис-3-фенилциклогексен-2-он (VI) [выход 40%, т. пл. 130° (из бал.-петр. эф.)], которому авторы приписали *транс*-строение, и маслообразное в-во (VII), выход 44%. Омыление IV—VII (кипятят 1 час с 3-кратным кол-вом водн. NaOH, выдерживают ~12 час. при ~20°) привело к 5-карбоксис-3-фенилциклогексен-2-ону (VIII), т. пл. 140° (из бал.-петр. эф.).

При прямом взаимодействии II и III в щел. р-ре (17,6 г II, 13 г III и 210 мл 1 н. водн. NaOH выдерживают ~12 час. при ~20° и подкисляют) также получен VIII, выход 85%. Аналогично, исходя из соответствующих β -ароилакриловых к-т, были приготовлены следующие 5-карбоксис-3-арилциклогексен-2-оны (перечисляются арил, выход в %, т. пл. в °C): *n*-метоксифенил (IX), 84, 180 (из CH_3OH); *n*-бромфенил (X), 90, 155 (из бзл.); *n*-хлорфенил (XI), 70, 168 (из бал.-петр. эф.); 3,4-дихлорфенил (XII), 86, 140 (из бзл.); β -тетралил (XIII), 83, 154 (из бзл.-петр. эф.); β -нафтил (XIV), 60, 180 (из CH_3OH). Р-ция диэтиламида ацетоуксусной к-ты (3,2 г) с II (3,5 г) (ср. Utzinger G. E., Helv. chim. acta, 1952, 35, 1359; Utzinger G. E., Hoelle A., Helv. chim. acta, 1952, 35, 1370) в 40 мл 1 н. водн. NaOH в 60 мл воды (нагревают 2 часа при 100°, подкисляют) привело к 6-диэтиламидокарбонил-5-карбоксис-3-фенилциклогексен-2-ону (XV), выход 75%, т. пл. 139° (из бал.-петр. эф.). Аналогично приготовлены 6-диэтиламидокарбонил-5-карбоксис-3-*n*-бромфенилциклогексен-3-он (XVI) [выход 90%, т. пл. 171° (из бзл.)] и 6-диэтиламидокарбонил-5-карбоксис-3-(3',4'-дихлорфенил)-циклогексен-2-он (XVII), выход 80%, т. пл. 182° (из бзл.). Этерификация XV (спирт, HCl) привела к его этиловому эфиру (XVIII), т. пл. 75° (из эф.-петр. эф.). При конденсации этилового эфира ацетилакриловой к-ты (XIX к-та) (19 г) с III (18 г) в 50 мл *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ под влиянием 20 мл р-ра тритона В [выдерживают ~12 час. при ~20°, неочищ. продукт р-ции омыляют нагреванием с водн. NaOH, этерифицируют CH_3OH (H_2SO_4)] получен 3-метил-5-карбметоксикислотоксенов-2-он (XX) [выход очень мал, т. кип. 100—105°/0,7 мм, n_D^{20} 1,4818 (из хлф.- CH_3OH)], полученный также с низкими выходами конденсацией XIX с III под действием 1 н. водн. NaOH и последующей этерификацией, а также циклизацией и этерификацией метиллиантарного ангидрида. Конденсация 2 молей III (26 г) с 1 молею $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COCH}_3$ (150 мл р-ра) под влиянием 150 мл 8%-ного NaOH (выдерживают ~12 час. при 20°, подкисляют) привело непосредственно к 3-метил-5-карбоксикислотоксенов-2-ону [выход 500 мг, т. пл. 90—92° (из эф.-петр. эф.)]; $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COCH}_3$ (XXI), т. разл. 215° (из CH_3OH), при обработке которого 2,4-динитрофенилгидразином в CH_3OH (выдерживают ~12 час. при ~20°) получен XXII. Для подтверждения строения VIII 5-карбэтоксис-3-фенилциклогексен-2-он (XXIV) [приготовлен кипячением (~12 час. 10,5 г VIII, 80 мл спирта, 70 мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ в 10 мл спирта, насыщ. HCl-газом, выход 10,5 г, т. кип. 174°/0,2 мм, n_D^{20} 1,5730; СК (XXV), т. пл. 163° (из сп.) ДНФГ (XXVI), т. пл. 195° (из хлф.-сп.)] восстановили KBH_4 (к 1 г XXIV в 10 мл CH_3OH прибавляют 200 мг KBH_4 в миним. кол-ве воды, содержащей следы K_2CO_3 , кипятят 2 часа, выдерживают ~12 час. при ~20°) продукт р-ции дегидрирован нагреванием при 250° (2 часа) с 200 мг 10%-ного Pd/C и после омыления получена *m*-фенилбензойная к-та (XXVII). Дегидрирование XXIV с 10%-ным Pd/C (250°, 2 часа) привело к этиловому эфиру 3-фенил-5-оксибензойной к-ты (XXVIII, XXIX к-та) [т. пл. 106—107° (из бал.-петр. эф.)], при омылении которого кипячением с р-ром $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ в CH_3OH получена XXIX, т. пл. 225—226° (из CH_3OH -бал.). Действие щел. H_2O_2 на VIII (к 2,2 г VIII в 20 мл 1 н. водн. NaOH при 0° медленно прибавляют 5 мл продажной H_2O_2 , выдерживают ~12 час. при ~20°, подкисляют) привело к расщеплению его и образованию 3-карбоксис-5-кето-5-фенилпентаановой к-ты (XXX) [выход 1,1 г, т. пл. 158° (из бал.)], полученной также присоединением 4,2 г малонового эфира к 4,4 г II под влиянием $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ (из 800 мг Na и 50 мл спирта) с последующим омылением и декарбонилированием

в щел. р-не (кипятят несколько минут, выдерживают ~12 час. при ~20°, прибавляют 3 г NaOH в миним. кол-ве воды, выдерживают 24 часа при ~20° и продукт р-ции нагревают 30 мин. при 180°, выход 3,2 г. Конденсация 12 г ацетофенона с 14 г метилового эфира малеиновой к-ты в 100 мл C_6H_6 под влиянием CH_3ONa (из 2,6 г Na и 15 мл CH_3OH) (выдерживают ~12 час. при ~20°) привела к метилому эфиру XXX (XXXI) [выход 3 г, т. пл. 50° (из эф.-петр. эф.)], при омылении давшему XXX. При восстановлении VIII KBH_4 в эквивалентном кол-ве воды. NaOH (выдерживают ~12 час. при ~20°) получен 3-фенил-5-карбоксиметилциклогексанон-1 (XXXII), выход 800 мг (из 1 г VIII), т. пл. 108° (из бзл.). Гидрирование XXXII (200 мг) над 10%-ным Pd/C в CH_3OH привело к 3-фенил-5-карбоксиметилциклогексанолу [выход 150 мг, т. пл. 149–150° (из бзл.)], получаемому также непосредственно при гидрировании VIII (3 г) в этилацетате над 10%-ным Pd/C (выход 1 г) вместе с промежуточным продуктом 3-фенил-5-карбоксиметилциклогексанон-1, выход 200 мг, т. пл. 97–98° (из петр. эф.). При гидрировании над 5%-ным Pd/C XXIV превратился в 3-фенил-5-карбоксиметилциклогексанон-1; СК, т. пл. 170° (из водн. сп.); ДНФГ, т. пл. 147° (из хлф.-сп.). При восстановлении $LiAlH_4$ XXIV дал 3-фенил-5-оксиметилциклогексан-2-ол (XXXIII) [выход 83%, т. пл. 111° (из бзл.-петр. эф.)], который при окислении MnO_2 (смесь 6 г XXXIII, 50 мл $CHCl_3$ и 43 г MnO_2 перемешивают 2 часа при ~20°) образовал 3-фенил-5-оксиметилциклогексен-2-он (XXXIV), выход 65%, т. пл. 64–65° (из эф.-петр. эф.); тозилат (XXXV), выход 87%, т. пл. 106° (из бзл.-лигр.); ДНФГ XXXV, т. пл. 195° (из хлф.- CH_3OH). При осторожном прибавлении (1 час) CH_3ONa (из эквивалентного кол-ва Na, растворенного в миним. кол-ве CH_3OH и разбавленного 50 мл C_6H_6) к кипящему и перемешиваемому р-ру 1,9 г XXXV в 100 мл C_6H_6 с последующим кипячением (5 мин.) он претерпел расширение кольца и образовал 3-фенилциклогептадиен-2,4-он (XXXVI), выход 700 мг, т. кип. 140° (т-ра бани)/0,1 мм; СК (XXXVII) (неустойчив), т. пл. 185° (из водн. сп.); ДНФГ (XXXVIII), т. пл. 193° (из этилацетата). Гидрирование XXXVI над 10%-ным Pd/C привело к 3-фенилциклопентанону; СК, т. разл. 214–216° (из хлф.- CH_3OH); ДНФГ (XXXIX), т. пл. 146–147° (из хлф.- CH_3OH). Приведены ИК-спектры IV и XXIV и УФ-спектры VI, VIII–XVIII, XX–XXXIV и XXXVI–XXXIX.

В. Андреев

77552. Йодониевые производные β-дикетон. II. Термическое разложение фенилдимедонилйодона. Нейланд О. Я., Ванат Г. Я., Гудринице Э. Ю., Ж. общ. хим., 1958, 28, № 5, 1201–1205. Показано, что фенилдимедонилйодон (I) (см. сообщения I, РЖХим, 1958, 46706) при длительном кипячении его водн. р-ров, а также при кипячении в толуоле или при нагревании без р-рителя выше т-ры плавления разлагается на C_6H_5I (выход 40%), фениловый эфир йоддимедона (II) [выход 47%, т. пл. 165–166° (из лед. CH_3COOH); оксим, т. пл. 210° (разл.; из см.)] и масло неизвестного состава. Продукты термического разложения I подтверждают его йодониевую структуру. Строение II доказано расщеплением к-тами с р-ром C_6H_5OH и восстановлением II (Zn-пыль в лед. CH_3COOH) в фениловый эфир, димедона (III) (выход 25–22%, т. кип. 154–156°/7 мм, т. пл. 80–82°), который при кипячении легко расщепляется на C_6H_5OH и димедон (IV). Разложение I в присутствии C_6H_5N и $AgNO_3$ приводит к Ag-соли йоддимедона, которая после подкисления дает йоддимедон (V) (выход 75%, т. пл. 165° (разл.)), что подтверждает предпологаемую автокатализаторную схему разложения с перичным образованием CH_3OH в C_6H_5N . Образование N-фенилйодидина при кипячении не доказано, но в заметных кол-вах обнаружен

C_6H_5OH . Изучено также прямое фенилирование IV кипячением (2 часа) с дифенилйодонийбромидом в водн. диоксане в присутствии NaOH, приводящее ко всем 4 теоретически возможным продуктам: фенилдимедону (VI) (выход 8,5%, т. пл. 192–193° (из водн. сп.)), III (выход ничтожный), дифенилдимедону (VII) (выход 8,2%, т. пл. 175–176° (из см.)) и фениловому эфиру фенилдимедона (VIII), выход 17,8%, т. пл. 85–87° (из водн. CH_3COOH). Эта р-ция может быть использована для получения труднодоступных фенильных производных IV. Строение VII доказано сшиванием с NaOH, приводящим к дифенилметану и β,β-диметилглутаровой к-те, а строение VIII — образованием C_6H_5OH и VI при кипячении VIII со спирт. р-ром HCl. VI при обработке несколькими каплями дымящей HNO_3 в эфире дает 2-нитро-2-фенилдимедон, т. пл. 163–164° (разл.; из см.), а при действии комплекса I_2Cl_2 с диоксаном в лед. CH_3COOH переходит в 2-йод-2-фенилдимедон, выход 40%, т. пл. 89–91° (из см.). Л. Хейфиц

77553. Реакции (1-нитроциклогексил)-метанола. Хеллер, Смайли (Reactions of (1-nitrocyclohexyl) methanol. Heller Morgan S., Smiley Robert A.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 5, 771–772 (англ.). (1-нитроциклогексил)-метанол (I), т. кип. 100–102°/1 мм, n_D^{25} 1,4846, полученный из нитроциклогексана и параформальдегида, при взаимодействии с n - $CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в C_6H_5N (3 дня при 10°) дает n -толуолсульфонат I (II), выход 94%, т. пл. 57–58° (из см.), однако превратить II в (1-нитроциклогексил)-метилйодид обменной р-цией с йодидами не удалось. Получить (1-нитроциклогексил)-метилбромид (III) обработкой I PBr_3 обычным способом также не удалось; III синтезировать из I и PBr_3 в присутствии хинолина в C_6H_5Br (5 час. при 150°, несколько дней при ~20°), выход 12,5 г (из 15,9 г I), т. кип. 94,5–95°/1 мм, n_D^{25} 1,5100. Окисление I с помощью N_2O_4 в $CHCl_3$ (7 дней при ~20°) приводит не к соответствующему альдегиду (IV), а к 1-нитроциклогексанкарбоновой к-те (V), выход 72%, т. пл. 83–84° (разл.; из эф.-циклогексана). Устойчива при 0°, но разлагается при ~20°. Строение V доказано элементарным анализом и ИК-спектром. Перевести I в IV по Оппенгауэру и р-цией с N-бромсукцинимидом в CCl_4 не удалось; попытки превратить I в соответствующий симм. простой эфир по Вильямсону или дегидратацией I над H_2SO_4 или n - $CH_3C_6H_4SO_2Cl$ также не удалось. Приведен ИК-спектр V. Л. Хейфиц

77554. Вещества с комплексообразующей способностью. III. Цис-1,2-диаминоциклогексан. Яшунский В. Г., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 5, 1361–1364. Установлено, что при нагревании эфиров цис- и транс-циклогександикарбоновых-1,2-к-т (цис-I и транс-I к-ты) с гидразингидратом до 120–130° образуется только дигидразид транс-I (II), т. пл. 229–231° (из воды). Дигидразид цис-I (III), т. пл. 123–124,5° (из абс. см.), получается при проведении р-ции при ~20°. При нагревании выше т-ры плавления III изомеризуется в II. Нагревание II и III с конц. HCl приводит соответственно к транс-I, т. пл. 219,5–220,5° (из 25%-ного ацетона), и цис-I, т. пл. 189,5–190,5° (из воды). Из III по р-ции Курциуса без выделения промежуточных диазида и диуретана синтезирован цис-1,2-диаминоциклогексан (IV), выделенный в виде дихлоргидрата, выход 4,2 г (из 7,5 г III), т. пл. 307–310°; дибензональное пронаводное, т. пл. 186,5–187° (из см.); дибензосульфониальное пронаводное, т. пл. 165–166° (из 40%-ного см.); диникрат, т. пл. 260° (разл.; из воды); циксикадобензамидазолон (из IV в $COCl_2$ в присутствии 10%-ного KOH), т. пл. 147–148° (из ацетона). IV получен также по р-ции Шмидта из цис-I двумя способами: а) обработкой цис-I хлороформным р-ром HN_3 в присутствии конц. H_2SO_4 и б) внесением сузото

NaN_3 в смесь бензольного р-ра *цис*-I и конц. H_2SO_4 . Подтверждены литературные данные об отсутствии *цис-транс*-превращений при получении аминов по р-циям Курциуса и Шмидта. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 64386.

Л. Хейфиц
77555. Синтез циклических γ -диаминов. Назаров И. Н., Кузнецов Н. В., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 4, 516—518

Разработан метод получения γ -диаминов восстановительным аминированием оснований Манниха, а также восстановлением их оксимов. Установлено, что гидрирование оксимов необходимо проводить в небольшом кол-ве CH_3OH , насыщ. Ni_3 , в присутствии большого кол-ва скелетного Ni и т-рах не выше 40° . Гидрирование оксима 2-диметиламинометилциклогексана в этих условиях при 130 ат приводит к 2-диметиламинометилциклогексанину (I), (выход ~ 70%, т. кип. $112-113^\circ/30$ мм, $103-105^\circ/20$ мм, $101-103^\circ/15$ мм, n_D^{20} 1,4780; диникрат, т. пл. $216-217^\circ$ (разл.)), а гидрирование оксима 2-диметиламинометилциклопентана (II) при 120 ат приводит к 2-диметиламинометилциклопентанину (III), выход 46,5% т. кип. $92-94^\circ/15$ мм, n_D^{20} 1,4830. I и III при обработке 35%-ным формалином и 85%-ной HCOOH (16 час. при 100°) превращаются соответственно в 2-диметиламинометилциклогексидиметиламин (IV) и 2-диметиламинометилциклопентидиметиламин, т. кип. $106-108^\circ/15$ мм, n_D^{20} 1,4895. IV окислялся при охлаждении 30%-ной H_2O_2 в CH_3OH , при этом в зависимости от кол-ва H_2O_2 образуется моноокись (диникрат, т. пл. $83-85^\circ$ (разл.; из сп.)) или диокись (V); диникрат, т. пл. $112-115^\circ$ (разл.; из сп.). Нагревание V при $100-120^\circ/20$ мм приводит к метиленициклогексену-2 (VI), выход ~ 50%. Восстановительное аминирование 2-диметиламинометилциклогексана (VII) лучше всего протекает в водн. NH_3 (20 г хлоридата VII в 60 мл насыщ. водн. р-ра NH_3 гидрируют над 20 г скелетного Ni при 40° и 100 ат), выход I 65%. II получают кипячением (10 мин.) 170 г циклопентана, 82 г $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ и 100 мл 35%-ного р-ра формалина, выход 130 г, т. пл. $177-178^\circ$ (из CH_3OH). Приведен УФ-спектр VI. Л. Хейфиц 77556. Новый метод синтеза гексагидробензиламина.

Соллаццо, Гоффредо, Бозизио (Nuova sintesi della esaidrobenzilamina. Sollazzo R., Goffredo O., Bosizio G., Farmaco. Ed. scient., 1958, 13, № 3, 175—176 (итал.; рез. англ.).

430 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ в 200 мл C_6H_6 (свободного от тиофена) гидрируют 20 час. над 30 г скелетного Ni при 200° и 130 ат (начальное давление), отфильтровывают катализатор, избегая попадания CO_2 из воздуха, и разгонкой выделяют гексагидробензиламин, выход 24,2%, т. кип. $162-164^\circ/760$ мм, $50^\circ/11$ мм, d_4^{20} 0,8702; хлоридат, т. пл. 254° .

В. Беликов
77557. Реакция 3,5,7-трибромтрополона со спиртовыми щелочами. Китахара (Reaction of 3,5,7-tribromotropolone and alcoholic alkalis. Kitahara Yoshio, Sci. Repts. Tohoku Univ., 1956, Ser. I, 39, № 4, 275—282 (англ.).

3-бромтрополон и 3,7-дибромтрополон (I) при нагревании с водно-спирт. р-ром NaOH (3 часа при 90°) не изменяются, а 3,5,7-трибромтрополон (II) (1 г) в этих условиях легко реагирует, образуя 3,5-диэтокси-7-бромтрополон (III) [выход 0,05 г, т. пл. $127-128^\circ$ (из сп.); мол. соединение с бензиламином, т. пл. $133,5-134,5^\circ$ (из сп.)], 3,5,7-триэтокситрополон (IV) [выход 0,08 г, т. пл. $121-122^\circ$ (из бзл.)] и этоксибром-окситрополон (V) [выход 0,04 г, т. пл. $150-151^\circ$ (из циклогексана-бзл.)], которые разделены хроматографированием на силикагеле. Выход продуктов превращения II уменьшается при замене NaOH на KOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на CH_3OH . Строение IV приписано на основании того факта, что алкоксил, замещающий бром в

ароматич. соединениях, становится на его место (Bunnett J. F., Zahler R. E., Chem. Rev., 1951, 49, 273) и на основании сходства ИК-спектра IV с ИК-спектром II. Структура III приписана на основании его превращения восстановительным дебромированием с 5%-ным Pd/C и CH_3COONa в 3,5-диэтокситрополон (VI) (выход 90%, т. пл. $107-108^\circ$ (из сп.)), строение которого установлено УФ- и ИК-спектрами, а также тем, что VI из-за наличия заместителя при C_5 не вступает в р-цию азосочетания. При нагревании ($1,5$ час. при 180°) с хлористым пиридином IV превращается в 3,5-диокситрополон (VII), т. пл. 223° (разл.; из воды), идентичный вследствие таутомерии с 3,6-диокситрополон (VIII). V, судя по УФ- и ИК-спектрам, является вероятно 3-этокси-5-этокси-7-бромтрополоном, нежели 3-этокси-5-окси-7-бромтрополоном. Приведены кривые УФ-спектров III—VII, 3,7-диметокситрополон, 3-метокси-6-окситрополон, а также кривые ИК-спектров I, II, IV—VI, VIII и 3,5-дибромтрополон. Л. Хейфиц 77558. Перегруппировки, катализируемые кислотами.

Сообщение 4. Перегруппировки некоторых алициклических спиртов спироструктуры. Кристоль, Жаккье, Муссерон (Rearrangements acidocatalysés (4e mémoire). Application à quelques alcools alicycliques de structure spiro. Christol Henri, Jacquier Robert, Mousseron Max), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 8—9, 1027—1039 (франц.).

Изучено поведение при дегидратации и в р-ции Риттера ряда алициклич. спиртов спиростроения. Дегидратация 2,2-тетраметиленициклопентанола (I) (37,5 г) полифосфорной к-той (ПФК) описанным методом (Campbell W. P., Harris G. C., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 2721) сопровождалась ретропинаколиновой перегруппировкой и привела к $\Delta^1,8$ -бицикло-[4,3,0]-нонену (II) (выход 27 г, т. кип. $66^\circ/18$ мм; нитрозохлорид, синяя жидкость), строение которого подтверждено окислением HCOOH в известный *транс*-гидридандиол-8,9 (III). При р-ции Риттера I также претерпел перегруппировку и дал 8-аминогидридан (IV) [выход 35%, т. кип. $87^\circ/20$ мм, т. пл. 11° ; бензоильное производное, т. пл. $97-98^\circ$ (из бзл.-петр. эф.); 8-N,N-диметиламиногидридан, т. кип. $108^\circ/20$ мм; пикрат, т. пл. $221-222^\circ$ (из сп.)]; с выходом 35% IV получен и из II. Для подтверждения строения IV из 6 г 2,2-тетраметиленициклопентанола и 9 г HCONH_2 по р-ции Лейкарта (нагревание 8 час., $170-180^\circ$) синтезирован заводом 2,2-тетраметилени-1-аминоциклопентан, выход 3 г, т. кип. $87^\circ/20$ мм; бензоильное производное, т. пл. $104-105^\circ$ (из бзл. или петр. эф.); пикрат 2,2-тетраметилени-1-N,N-диметиламиноциклопентана,



т. пл. $144-145^\circ$ (из сп.). При дегидратации 2,2-тетраметиленициклогексанола (V) ZnCl_2 (нагревание 1 час, 140°) или ПФК получен $\Delta^9,10$ -окталин (VI) [выход 95 и 78%, т. кип. $83^\circ/18$ мм, n_D^{25} 1,4918, d_{25}^{25} 0,904; синий нитрозохлорид, т. пл. $91-92^\circ$ (из петр. эф. или бзл.)], содержащий примесь изомерного окталина. При проведении р-ции Риттера с V, с VI, со смесью стереоизомерных β -декалолов и со смесью стереоизомерных 2-циклопентилциклопентанолов (т. кип. $128^\circ/20$ мм) получен один и тот же *транс*-9-N-формиламинодекалин (VII) [выходы соответственно 95, 95, 85 и 30%, т. пл. $138-139^\circ$ (из бзл.-петр. эф.)], не образующийся из 3-циклопентилциклопентана. Строение VII доказано синтезом из декалина, который известным методом (РЖХим, 1954, 37623) был превращен в 9-нитродекалин (т. кип. $140-145^\circ/25$ мм), восстановленный затем LiAlH_4 в *транс*-9-аминодекалин (VIII) (т. кип. $105^\circ/18$ мм;

ацетильное производное, т. пл. 180—181° (из бзл.-петр. эф.), при обработке HCOOH давший VII, а также сравнением с заводским 2,2-тетраметил-1-N-формилциклогексаном (IX) [т. пл. 151—152° (из бзл.)], приготовленным из 2,2-тетраметил-1-аминоциклогексана (X) р-цией Лейкарта. При гидролизе (кипячение HCl-к-та) из VII (20 г) получен VIII (выход 0,8 г), а из IX — 2,2-тетраметил-1-аминоциклогексан, выход 50% (считая на X), т. кип. 103—104°/18 мм; ацетильное производное, т. пл. 111—112° (из бзл.-петр. эф.); пикрат, т. пл. 205—206° (из сп.); 2,2-тетраметил-1-N,N-диметиламиноциклогексан, т. кип. 128°/18 мм; пикрат 137—138° (из сп.). Для выяснения влияния замещения у оксигруппы на направление превращений спирсопиртов были изучены дегидратация и поведение в р-ции Риттера 2,2-тетраметил-1-метилциклогексанола (XI). При дегидратации XI перегонкой над KHSO₄ получена смесь [выход 50 г (из 82,5 г XI)] 20% 2,2-тетраметил-1-метилциклогексана (XII) [т. кип. 92°/20 мм; нитрозохлорид, т. пл. 129—130° (из бзл.-петр. эф.)] и 80% 6,6-тетраметил-1-метилциклогексана (XIII) [нитрозохлорид, т. пл. 113—114° (из бзл.-петр. эф.)], что установлено колич. озонированием, ИК- и УФ-спектрами, а также окислением C₆H₅COOH в смесь оксидов, при восстановлении LiAlH₄ давшую исходный XI, и сравнением с заводским XII, синтезированным из X последовательно р-цией Реформатского (Clemo G. R., Ormstron J., J. Chem. Soc., 1933, 352; 1932, 1778), омылением, дегидратацией и декарбоксилированием. Окисление смеси XII и XIII (10 г) SeO₂ в (CH₃CO)₂O, а затем хромовой смесью привело к 6,6-тетраметил-1-метилциклогексен-1-он-3, выход 1 г; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) (XIV), т. пл. 200—201° (из бзл.-сп.). При р-ции Риттера из XI получены два формильных производных [т. пл. 150—151° (из бзл.)] (преобладает) и т. пл. 135—136° (из бзл.-петр. эф.), не гидролизующихся в амины и являющихся, вероятно, одним из стереоизомерных 9-метил-10-N-формиламинодекалинов (XV) и 2,2-тетраметил-1-метил-1-N-формиламиноциклогексаном (XVI); строение доказать не удалось. Попытка синтеза XVI восстановлением 2,2-тетраметил-1-метил-1-нитроциклогексана была безуспешной, так как нитрование 2,2-тетраметил-1-метил-1-нитроциклогексана привело к смеси продуктов. Аналогично попытка синтеза XV из 9-метилдекалола-3 (XVII) (т. кип. 142°/18 мм), приготовленного гидрированием 9-метил-Δ^{9,10}-окталола-3, полученного известным методом (du Feu E. C. и др., J. Chem. Soc., 1937, 58), также была безуспешной, так как XVII не вступал в р-цию Риттера. При дегидратации ПФК 2,2-пентаметилциклопентанола (XVIII) ведет себя подобно I и V, образуя Δ^{1,7}-бицикло-[5,3,0]-децен (выход 84%, т. кип. 83°/18 мм, n_D²⁵ 1,4900, d₂₅²⁵ 0,920), строение которого доказано образованием синего нитрозохлорида и окислением HCOOH с последующей пинаколиновой перегруппировкой получающегося гликоля, приведенным к 2,2-пентаметилциклопентану, т. кип. 105°/18 мм; ДНФГ, т. пл. 178—179°. В условиях р-ции Риттера XVIII (20 г) также претерпевал ретропинаколиновую перегруппировку и был получен 1-аминобицикло-[5,3,0]-декан [выход 1,5 г, т. кип. 101°/20 мм; 1-N,N-диметиламинобицикло-[5,3,0]-декан, т. кип. 122°/18 мм; пикрат, т. пл. 191—192° (из сп.)], с выходом 40% образующийся из Δ^{1,7}-бицикло-[5,3,0]-децена. Каталитич. аминированием спирокетона (XIX) (70 ат, 110°), синтезированного известным методом (см. сообщение 3, РИХХИ, 1958, 11223), для целей сравнения приготовлен 2,2-пентаметил-1-N,N-диметиламиноциклопентан, т. кип. 123°/18 мм; пикрат, т. пл. 155—156° (из сп.). Дегидратация 2,2-пентаметилциклогексанола (XX) проходит только с сужением цикла и образуется 1-циклогексилциклопентен (XXI)

[выход 75% (в случае ПФК) и 80% (в случае ZnCl₂), т. кип. 99—100°/16 мм, n_D²⁵ 1,4933, d₂₅²⁵ 0,901; нитрозохлорид, т. пл. 83—84° (из петр. эф.)], получающийся также дегидратацией 1-циклогексилциклопентанола (XXII), выход 55%. Строение XXI доказано окислением HCOOH в 2-циклогексилциклопентаном [выход 4,5 г (из 10 г XXI), т. кип. 127—130°/18 мм; ДНФГ, т. пл. 120—121° (из бзл.-сп.)], синтезированный заводским путем — конденсацией 3-бромциклогексана (XXIII) с циклопентаном под влиянием трет-С₄H₉OK (Braude E. A., Coles J. A., J. Chem. Soc., 1950, 2014) в 2-циклогексен-2-илциклопентан [т. кип. 160°/20 мм; ДНФГ, т. пл. 125—126° (из бзл.-сп.)] и последующим гидрированием над скелетным Ni (~20°, 20 ат). При дегидратации XX совершенно не образуется изомерное в-во — 1-циклопентилциклогексен (XXIV), что указывает на исключительное образование промежуточного карбониевого иона с зарядом на циклопентильном радикале. Для целей сравнения конденсацией 2-хлорциклопентена с циклогексаном (Winternitz F., Mousseron M., Bull. Soc. chim. France, 1949, 16, 719) синтезирован 2-(Δ²-циклопентенил)-циклогексан (XXV) [выход 76%, т. кип. 126—129°/18 мм; гидрированный затем над Ni (100°, 100 ат) в 2-циклопентилциклогексанол (XXVI) [выход колич., т. кип. 135°/20 мм], при гидрировании давший XXIV; нитрозохлорид, т. пл. 92°. Окисление XXIV HCOOH, как и гидрирование XXV над Ni (~20°, 20 ат), привело к 2-циклопентилциклогексанону, т. кип. 131°/20 мм; ДНФГ, т. пл. 157—158° (из бзл.-сп.). Так как XXIV давал два нитрозохлорида [благодаря наличию предполагаемой примеси 3-циклопентилциклогексана (XXVII)], то обработкой XXIII циклопентилмагнийбромидом был получен XXVII [т. кип. 105°/25 мм], который однако не образовывал нитрозохлорида. Для проверки того факта, что дегидратация XX не сопровождается частичной перегруппировкой с расширением цикла, гидрированием бензсуберона (XXVIII) над Ni (120°, 120 ат), приготовлен бицикло-[5,4,0]-ундеканол-2 (XXIX) [выход 12 г (из 30 г XXVIII), т. кип. 135—140°/18 мм; одновременно образуется бицикло-[5,4,0]-ундекан, выход 12 г, т. пл. 103—105°/18 мм], при дегидратации ПФК давший Δ^{1,7}-бицикло-[5,4,0]-ундецен [выход 60%, т. кип. 102°/18 мм, n_D²⁵ 1,4954, d₂₅²⁵ 0,915, не дает нитрозохлорида], который при окислении HCOOH с последующей пинаколиновой перегруппировкой промежуточного гликоля образовал 2,2-пентаметилциклогексанон (XXX), т. кип. 129°/20 мм; ДНФГ, т. пл. 123—124°. Окисление XXIX хромовой смесью привело к бицикло-[5,4,0]-ундеканону-2, т. кип. 135°/20 мм; ДНФГ, т. пл. 169—170° (из сп.-бзл.). При р-ции Риттера с XX, так же как и с XXI, XXII, XXIV и XXVI, получалась смесь 1-циклопентил-1-аминоциклогексана (XXXI) и 1-циклогексил-1-аминоциклопентана (XXXII) [выход соответственно 35, 40, 35, 25 и 20%, т. кип. 124—125°/20 мм; N,N-диметилированная смесь XXXI и XXXII (ДСА), т. кип. 136°/18 мм; пикраты, т. пл. 172—173° (из сп.)] (преобладает) и т. пл. 122° (из сп.), что доказывает возможность взаимного перехода промежуточных карбониевых ионов, несущих заряды на циклопентильном и циклогексильном радикалах. Состав смеси аминов доказан превращением ДСА в смесь йодметилатов, которая после расщепления по Гофману дала смесь XXI и XXIV. Для целей сравнения по р-ции Лейкарта из XXX был приготовлен 2,2-пентаметил-1-N-формиламиноциклогексан, выход 80%, т. пл. 102—103° (из бзл.-петр. эф.); 2,2-пентаметил-1-N,N-диметиламиноциклогексан, т. кип. 130°/16 мм; пикрат, т. пл. 144—145° (из сп.). Для подтверждения того факта, что р-ция Риттера на этих примерах не сопровождается перегруппировкой с расширением цикла, р-цией Риттера из XXIX был

синтезирован 1-аминобицикло-[5,4,0]-ундекан, выход 20%, т. кип. 125°/20 мм; 1-N,N-диметиламинобицикло-[5,4,0]-ундекан, т. кип. 135°/18 мм; пикрат, т. пл. 165—166° (из сп.). Спирт, содержащий OH-группу в β-положении к углеродному C-атому, — бицикло-[5,4,0]-ундеканол-9 (XXXIII) — ведет себя аналогично XVII, не вступая в р-цию Риттера. 2,2-пентаметиленциклогептанол (XXXIV) при дегидратации ПФК претерпел перегруппировку с сужением цикла и дал 1-циклогексилциклогексен (выход 5%; нитрозохлорид, т. пл. 114—115°), но не вступал в р-цию Риттера. Еще более устойчивым является 2,2-тетраметиленциклогептанол [т. кип. 117—118°/16 мм], который не дегидратируется и не вступает в р-цию Риттера. По методу (РЖХим, 1955, 34408) получают 2,2-тетраметиленциклопентанол (т. кип. 90—92°/20 мм; ДНФГ, т. пл. 151° (из бзл.-сп.)), который при гидрировании над Ni (100°, 100 ат) дал I, т. кип. 106°/20 мм. К смеси 100 мл 90%-ной HCOOH и 40 мл H₂O₂ за 10 мин. при 45° прибавляют 30 г II, нагревают 5 час. при 45° и получают III, выход 15 г, т. кип. 128°/18 мм, т. пл. 74° (из CCl₄). Гидрируют X над Ni (100°, 100 ат) и получают V, т. кип. 118°/18 мм; фенилуретан, т. пл. 71—72° (из петр. эф.). При обработке X CH₃MgBr получают XI, выход 16,5 г (из 15 г X), т. кип. 118°/20 мм; п-нитробензоат, т. пл. 183—184° (из бзл.-петр. эф.). Гидрируют XIX, приготовленный конденсацией бутадиена с 2-N-морфолинометилциклопентаном, над Ni (100°, 80 ат) и получают XVIII, т. кип. 111—112°/18 мм; не дает фенилуретана и 3,5-динитробензоата. При гидрировании 2,2-пентаметиленциклогексана над Ni (100°, 70 ат) получают XX, т. кип. 130°/16 мм; не дает фенилуретана. Из 70 г хлорциклогексана, 12 г Mg и 40 г циклопентанона получают 26 г смеси в-в, из которой после перегонки над KHSO₄ выделяют 10 г смеси XXI и бициклогексиды и 6 г циклопентилденциклопентанона (т. кип. 125°/18 мм), который при гидрировании над Pt (из PtO₂) дал XXII. Продукт конденсации коричного альдегида с малоновым эфиром (Aspinall G. O., Baker W., J. Chem. Soc., 1950, 743) гидрируют над Ni (50°, 70 ат), затем 200 г насыщ. эфира медленно прибавляют при 100° при перемешивании к р-ру 266 г NaOH в 800 мл воды, кипятят 20 мин., подкисляют, экстрагируют, декарбоксилируют (0,75 часа, 170—180°, 30—40 мм) и получают δ-фенилвалериановую к-ту (выход 82%), которую циклизуют ПФК по описанному методу (Gilmore R. C., Horton W. J., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1413) в XXVIII, выход 80%. К р-ру 17 г 2-N,N-диметиламинометилциклопентанона (XXXV) в 10 мл эфира при —10° прибавляют р-р 15 г CH₃I в 10 мл эфира, выдерживают ~12 час. при —0°, р-р образовавшегося йодметилата XXXV в 140 мл абс. спирта прибавляют к р-ру Na-ацетоуксусного эфира (из 2,875 г Na, 50 мл спирта и 16,25 г ацетоуксусного эфира), кипятят 8 час. и получают Δ^{7,8}-бицикло-[5,4,0]-ундецен-7-он-9 [выход 10 г, т. кип. 100—105°/0,5 мм; семикарбазон, т. пл. 215—216° (из бзл.); ДНФГ, т. пл. 162—163° (из бзл.-сп.)], который при гидрировании над Ni (100°, 50 ат) дал XXXIII, т. кип. 110—112°/10,5 мм. Гидрируют над Ni (100°, 100 ат) продукт конденсации 2-N,N-диметиламинометилциклопентанона с бутадиеном и получают XXXIV, т. кип. 136—137°/18 мм; не дает фенилуретана. Приведены УФ- и ИК-спектры смеси XII и XIII и I Ф-спектр XIV.

В. Андреев

77559. Восстановление индана натрием и спиртом в жидком аммиаке. Джованнини, Вегмюллер (Die Reduktion des Indans mit Natrium und Alkohol in flüssigem Ammoniak. Giovannini E., Wegmüller H.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 4, 933—938 (нем.).

Показано, что индан (I) при восстановлении Na в

абс. CH₃OH в жидком NH₃ (сильное перемешивание при —55°) образует 4,7-дигидроиндан (II), выход 92%, содержание I в II 3,4%. При повторном восстановлении содержание I снижается до 1,25%. Чистый II (с содержанием I 0,8%) получен после перекристаллизации II из ацетона при —50°, т. кип. 59,5—60°/10 мм, т. пл. —35°, n_D²⁰ 1,5071, d₄²⁰ 0,9340. При стоянии на воздухе II постепенно окисляется, вновь образуя I. Строение II подтверждено поглощением 2 молей H₂ при гидрировании II над Pt (из PtO₂) в лед. CH₃COOH, отсутствием полос поглощения в УФ-спектре, характерных для сопряженных двойных связей, совпадением вычисленной и найденной MR_D, а также превращением II в спиро-[4,4]-нонанон-1 (III), которое осуществлялось следующим образом. Окислением C₆H₅COOH или лучше эфирным р-ром моноафталевой к-ты II переведен в 4,7-дигидро-8,9-оксидиндан (IV), выход 82,5% (неочищ.), т. кип. 75—76°/10 мм, n_D²⁰ 1,4949, d₄²⁰ 1,0352, который при гидратации в присутствии HClO₄ (2 часа при 0°) легко переходит в транс-Δ^{6,6}-гексагидроиндендиол-8,9, т. пл. 86,5—88° (после перекристаллизации из бзн. и высушивания в высоком вакууме при 30°); последний при гидрировании над скелетным Ni в CH₃OH дает транс-гидриндиандиол-8,9 [выход 83—89%, считая на IV, т. пл. 78—79° (из бзн. после высушивания в высоком вакууме при 30°)], превращающийся в результате пи-наколиновой перегруппировки под действием конц. H₂SO₄ (2 часа при t-ре от —10° до —8°) в III, выход 51%, т. кип. 200,5—202°/715 мм, n_D²⁰ 1,4735, n_D²⁵ 1,4735; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 156—157° (из сп.). Приведен УФ спектр III.

Л. Хейфлид

77560. Синтез и превращения цис- и транс-1-этинил-декалолов. Назаров И. Н., Александрова Г. В., Ахрем А. А., Докл. АН СССР, 1958, 119, № 4, 708—711

Конденсация транс-декалона-1 (транс-I) с C₂H₂ в жидком NH₃ в присутствии Na привела с выходом 90% к смеси изомерных ацетиленовых спиртов, из которой вымораживанием при —70° и хроматографированием на Al₂O₃ выделены в соотношении 1:2 транс-1-этинил-декалол-1 (IIa) (т. пл. 54—55°; ацетат, т. кип. 106—108°/2 мм, n_D²⁰ 1,4940, d₄²⁰ 1,0344) и его эпимер (IIб), имеющий т. кип. 86—87°/1 мм, n_D²⁰ 1,5044, d₄²⁰ 1,0041; ацетат, т. пл. 79—80°. IIб ацетируется легче, чем IIa. При р-ции цис-I с ацетиленом Na в жидком NH₃ получен цис-1-этинил-декалол-1 (III) (выход 60%, т. пл. 55—56°; ацетат, т. пл. 65—67°); ~10% цис-I при этом изомеризуется в транс-I. Ацетилирование III протекает легко. IIa гидратируется в водн. CH₃OH в присутствии HgSO₄ с образованием транс-1-ацетил-декалола-1 (IVa) (выход 63%, т. кип. 106—107°/2 мм, n_D²⁰ 1,4970, d₄²⁰ 1,0502) только при 10-часовом кипячении при 65°, тогда как IIб полностью гидратируется за 10 час. при 20°, выход эпимерного кетона (IVб) 80%, т. кип. 80—82°/1 мм, n_D²⁰ 1,4898, d₄²⁰ 1,0337. Аналогично ведут себя при гидратации и соответствующие ацетаты. IVб легко образует семикарбазон (СК) и 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), тогда как из IVa с большим трудом получен лишь СК, что свидетельствует об экранировании CH₃CO-группы в IVa. Гидратация III при 20° не идет, но кипячение (1 час) при 65° приводит к цис-1-ацетил-декалолу-1 (V) (выход 71%, т. пл. 36—37°), который с трудом образует СК, но не дает ДНФГ. Эти данные показывают, что углеродная цепочка в III и V также заметно экранирована соседним циклогексановым кольцом. Окислением IVa, IVб и V NaOBV приводит к соответствующим стереоизомерным 1-оксидекалинкарбоновым к-там: (VIa), выход 54%, т. пл. 115—116°; (VIб), выход 89%, т. пл. 149—150°, и (VIв), выход 75%, т. пл. 134—136°. Более низкий выход VIa и в этом случае объясняется,

вероятно, экранированием углеродной цепочки в IVa. При ацетилировании VIb и VIv в мягких условиях (кипячение с CH_3COCl в эфире) получены соответствующие ацетаты (выход 95 и 75%, т. пл. 164—165 и 141—142° соответственно), тогда как VIa в этих условиях не ацетируется. На основании легкости ацетилирования OH-группы в IIb, III, VIb и VIv для них принято 9-положение гидроксильной группы в отличие от IIa, в котором гидроксил, по-видимому, ориентирован аксиально. Данные по скорости гидратации II, IIb и III, по способности IVa, IVb и V давать производные по CO-группе и по легкости окисления IVa, IVb и V NaOBr показывают, что в соединениях с 4-положением OH-группы боковая цепочка более экранирована, чем в соединениях с 9-OH-группой. Л. Хейфиц

77561. Исследование процесса дегидрирования этилтолуола в винилтолуол. Бондаренко А. В., Богданов М. И., Фарберов М. И., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 6, 927—932

Изучен процесс каталитич. дегидрирования этилтолуола (I) в винилтолуол (II). Оптимальные результаты дегидрирования I достигаются при 560—580°, об. скорости 400—800 мл/л час и разбавлении I парами воды 1:12—1:16. При этом за 4 часа выход II 33,3% на пропущенный и 73,2% на вступивший в р-цию I. II выделен в виде 95%-ного продукта с т. кип. 74°/22 мм.

О. Чернцов
77562. о-Терфенил. Плешек, Мунк (o-terphenyl. Plešek J., Munk P.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1688—1691 (нем.; рез. русск.) См. РЖХим, 1958, 50269.

77563. Новый синтез трифенилена. Ханш, Гейгер (A new synthesis for triphenylene. Hansch Corwin, Geiger C. Fred), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 477—478 (англ.)

Трифенилен (I) получен с выходом 10% дегидроциклизацией 1,2-дифенилбензола (II). При дегидроциклизации 2,2'-дифенилбифенила (III) получен только 1-(или 2-?)-фенил-I (IV) (вероятно, менее стерически напряженный 2-фенил-I) (ср. Mayer F., Schiffner R., Ber., 1934, 67). 8 г III пропускали 27 мин. над 10 мл 8%-ной $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 615°. Полученный конденсат (5,8 г) хроматографировали на 180 г Al_2O_3 ; колонку промыли петр. эфиром + 10% C_6H_6 , затем смесью петр. эфир- C_6H_6 (1:1) извлекли 0,48 г IV, т. пл. 183—184° (из эф.). Р-р 23 с технич. II в 78 г C_6H_6 пропускали 215 мин. над $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 625°; выход I 2 г, т. пл. 197—198° (из сп.). Г. Крюкова

77564. Реакция конденсации фенола с ацетиленом при обычном давлении. Фурукава, Омаэ, Цурута, Накасио (Furukawa Junji, Omae Tsutomu, Tsuruta Teiji, Nakashio Seizo), Koré kagaku dzasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 803 (японск.)

В р-р 200 г фенола, 105 г конц. H_2SO_4 и 6 г HgO в 74 г эфира при 3—4° пропускают C_2H_2 . После нейтр-ции содой разгонкой выделяют α,α-бис-(4-оксифенил)-этан, выход 64%, т. кип. 204°/7 мм, т. пл. 122° (из бэл.-бэл.). Н. Шведов

77565. Контактно-каталитические превращения фенетола, n-пропилового и изопропилового эфиров фенола в присутствии окиси алюминия. Шуйкин Н. И., Эриванская Л. А., Ан В. В., Вестн. Моск. ун-та, 1957, № 5, 125—132

Исследованы превращения фенетола (I), $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ и 6 г HgO в (II) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_7$ -изо (III) на Al_2O_3 при 200—270° и об. скорости 0,8—1,6 час⁻¹. Устойчивость эфиров фенола уменьшается от I к II—III. При 200° I превращается на 80% в фенол (IV), этилен (~2%), о-этил-IV и 2,6-диэтил-IV. II и III в этих же условиях почти полностью превращаются в о-изопропил-IV, IV и про-

пилен (6—7% при 270°). С повышением т-ры возрастает кол-во диалкил-IV. К охлажд. р-ру 1 г Na в 10 мл абс. спирта добавляют 4 г 2,6-диэтил-IV. Нагревают 30 мин. при 100° и добавляют 4 г ClCH_2COOH . Получена 2,6-(C_2H_5)₂ $\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$ с т. пл. 66,5—67,5°. При р-ции с II выделить в чистом виде о-пропил-IV не удалось.

С. Иоффе

77566. Исследования тимола. IX. О поведении метиловых эфиров 4-замещенных производных тимола в реакциях катализируемых галогенидами металлов. Руайе, Демерсеман, Шётен, Аллегрини, Мишле (Recherches sur le thymol. IX. Sur le comportement des éthers méthyliques des dérivés 4-substitués du thymol dans les réactions catalysées par les halogénures métalliques. Royer René, Demerséman Pierre, Cheutin André, Allégri Étienne, Michelet Robert), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1379—1388 (франц.)

Изучено действие хлорангидридов уксусной (I), бензойной (II), фенилуксусной (III), каприновой (IV) и лауриновой (V) к-т на метиловые эфиры 4-метил-(VI), 4-метокси-(VII) и 4-хлор-(VIII) тимола в р-ре CS_2 в присутствии AlCl_3 . Показано, что ацилирование VI действием I приводит не к ожидаемому метиловому эфиру 2-ацетил-4-метилтимола (IX), а к смеси 2-метокси-4,5-диметилацетофенона (X) и 2,6-диацетил-1,3,4-ксиленола (XI). Строение X подтверждается изучением его ИК-спектра и диметилированием в известный 2-окси-4,5-диметилацетофенон (XII). Строение XI доказано превращением в метиловый и в аллиловый эфиры XI. Осуществлен также встречный синтез X и XI, исходя из метилового эфира 1,3,4-ксиленола (XIII фенол) по Фриделю-Крафту. Ацилированием VII в аналогичных условиях получены 2,5-диметокси-4-метилацетофенон (XIV) и, по-видимому, 2-окси-5-метокси-4-метилацетофенон (XV). Строение XIV доказано встречным синтезом из метилового эфира толугидрохинона (XVI). Строение XV подтверждено изучением ИК-спектра. При метилировании XV (CH_3)₂ SO_4 получен XIV. Деметилированием как XIV, так и XV, действием $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ (XVII) получен известный 2,5-диокси-4-метилацетофенон (XVIII). Различие в поведении VI и VII может быть объяснено или меньшей реакционной способностью 4-окситимола и VII по сравнению с 4-метилтимолом (XIX) и VI, если оно проявляется до или во время отщепления (CH_3)₂ CH -группы, или различием в реакционной способности метилового эфира XIII и XVI, если это различие проявляется после отщепления (CH_3)₂ CH -группы. Показано, что метиловый эфир XIII легче ацилируется большим избытком I (в CS_2 с AlCl_3), чем XVI. Проведено сравнительное изучение бензоилирования VI и VII. Действие II на VI в присутствии AlCl_3 (в CS_2) дает 2-метокси-4,5-диметилбензофенон (XX). Р-ция идет труднее, чем с I, и diketонов не образуется. XX диметилируется (действием XVII) в 2-окси-4,5-диметилбензофенон (XXI). Бензоилирование VI идет, по мнению авторов, по механизму простого замещения, это подтверждается тем, что наряду с XX удается выделить, по-видимому, 2-бензоил-4-метилтимол (XXII). Бензоилирование VII на холоду идет очень медленно, но при кипячении в р-ре CS_2 образуется монометиловый эфир 2-бензоилтимогидрохинона (XXIII), который при действии XVII превращается в 2-бензоилтимогидрохинон (XXIV). При действии II на метиловый эфир XIII образуется 2,5-диметокси-4-метилбензофенон (XXV), который легко деметилируется в 2,5-диокси-4-метилбензофенон (XXVI). Действие III на VII с трудом дает монометиловый эфир 2-фенацилтимогидрохинона (XXVII). VII с V образует немного монометилового эфира 2-лаурилтимогидрохинона (XXVIII), строение которого под-

тверждено изучением ИК-спектра. Диметилировать XXVIII не удается. VI образует с IV 2-каприл-4-метилтимол (XXIX) и два продукта, строение которых установить не удалось. При действии I на VIII образуется 2-ацетил-4-хлортимол (XXX), метилированием которого $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ получен метиловый эфир XXX. Наряду с XXX, из р-ции удается выделить 2-окси-4-метил-5-хлорацетофенон (XXXI). С целью изучения расцепляющей и диметилирующей способности AlCl_3 исследовано его действие на метиловый эфир тимола (XXXII) и на VI. В мягких условиях исходные в-ва возвращались из р-ции неизменными. В жестких условиях (без р-рителя, 100°) образуется сложная смесь фенолов. Установлено также, что XIX менее устойчив к воздействию AlCl_3 , чем VI, и превращается (3 дня в CS_2 при 20° и последующим кипячением) в смесь метилфенолов, из которой удалось выделить XIII, т. пл. 62° . Отмечена важная роль р-рителя при ацилировании. CS_2 мало способствует отщеплению $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -группы. Авторы считают, что это отщепление объясняется недостаточной активностью положения 2 в XIX по отношению к хлорангидридам к-т, что приводит к отщеплению группы блокирующей активное положение молекулы. Замещение в этом положении приводит к термодинамически более стойкому ацильному производному, чем ожидаемый IX. С целью выяснения влияния природы заместителя в положении 4 на поведение в-ва в р-ции Фриделя — Крафта проведено сравнение способности к диметилированию XXXII с VI, VII, VIII и метилового эфира 4-ацетилтимола (XXXIII) действием XVII. Показано, что способность к диметилированию падает в ряду VII—XXXIII—XXXII—VI—VIII. К р-ру 1 моля VI и 1.05 моля I в CS_2 прибавляли за 15 мин. 1.05 моля AlCl_3 . Смесь выдерживали 15–48 час. при 20° . Фракционированием в вакууме и кристаллизацией отдельных фракций выделяли XIX (т. пл. 70°), X (выход 7–15%, т. пл. 55.5° ; семикарбазон (СК) X, т. пл. 219° ; оксим X, т. пл. 93.5° тио-СК X, т. пл. 163°) и XI (выход 5–10%, т. пл. 130° ; ди-СК XI, не плавится до 300° ; ди-оксим XI, т. пл. 226°). 4 г X нагревали 30 мин. с 15 г XVII, получали XII, выход 81%, т. пл. 70° (из водн. сп.); оксим XII, т. пл. 135.5° ; СК XII, т. пл. выше 275° . 10 г XI обрабатывали $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ в водн. р-ре Na_2CO_3 и получали метиловый эфир XI, выход 28%, т. кип. $124^\circ/0.1$ мм, n^{23}_D 1.5340. 8 г XI нагревали 2.5 часа с 7 г $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ и 2.5 г КОН в водн. спирте и получали аллиловый эфир XI, выход 68%, т. кип. $136^\circ/0.25$ мм, n^{23}_D 1.5320. 27 г метилового эфира XIII, 37.3 г I, 63.6 г AlCl_3 и 150 мл CS_2 выдерживали 7.5 часа при 20° и получали в-во с т. пл. 76.5° (возможно, изомер X), X, выход 17%, n^{23}_D 1.5478, и XI, выход 27%. К смеси 60 г VII (т. кип. 90 – $91^\circ/0.15$ мм, n^{23}_D 1.5125), 25.5 г I и 200 мл CS_2 добавляли 43 г AlCl_3 и смесь выдерживали 8 час. при 35 – 40° и 30 час. при 20° . Из реакционной смеси выделили 14% XV, т. пл. 112° (из водн. сп.), и 11.5% XIV, т. пл. 74° (из петр. эф.). Из фильтрата от кристаллизации XIV выделено 4 г 2-ацетилтимогидрохинона, т. кип. 148 – 149° , n^{21}_D 1.5150. Метилированием XV получен XIV, выход 54%. Диметилирование XIV и XV проводили нагреванием 20 мин. с 4-кратным (по весу) кол-вом XVII и получали XVIII, т. пл. 147° (из бэл.-лигр.). Смесь 111 г VI, 96 г II, 91.5 г AlCl_3 и 900 мл CS_2 выдерживали 48 час. при 20° . Перегонкой выделяли 15% XX, т. пл. 85.5° (из петр. эф.), и XXII, т. кип. 148 – $149^\circ/0.15$ мм, n^{24}_D 1.5699. Деметилирование XX проходило за 50 мин. с образованием XXI, т. пл. 110° (из водн. сп. и петр. эф.). 33 г VII, 26 г II, 25 г AlCl_3 и 150 мл CS_2 нагревали 6 час. (45°) и выдерживали 44 часа при 20° . Разгонкой выделяли XXIII, выход 6–14.5%, т. кип. 162 – $163^\circ/0.2$ мм, n^{21}_D 1.5645.

Диметилирование XXIII через 20 мин. дает XXIV, т. пл. 147 – 147.5° (из бэл.-петр. эф.). 20 г метилового эфира XIII, 20 г II, 19 г AlCl_3 и 80 мл CS_2 выдерживали 24 часа при 20° и получали XXV, выход 53.5%, т. пл. 117° (из бэл.-петр. эф.), т. кип. 160 – $161^\circ/0.2$ мм; СК XXV, т. пл. 171° . Диметилированием XXV (20 мин.) получен XXVI, т. пл. 152.5° . 21 г VII, 18 г III, 15 г AlCl_3 и 100 мл CS_2 выдерживали 35 час. при 20° и 5 час. при 40° . Выделено 4.5% XXVII, т. кип. 169 – 171° , n^{28}_D 1.5485. Из 59 г VI, 70 г IV, 49 г AlCl_3 и 450 мл CS_2 через 48 час. при 20° получали 24 г в-ва кетонного типа (полоса 1659 см $^{-1}$ в ИК-спектре) с т. пл. 49° (СК, т. пл. 186°), 12% XXIX, т. кип. $170^\circ/0.6$ мм, n^{27}_D 1.5100, и 4 г, по-видимому, метилового эфира 2-окси-4,5-диметилакрилофенона, т. кип. 228 – $231^\circ/0.2$ мм, n^{24}_D 1.4992. 30 г VII, 38 г V, 28 г AlCl_3 и 50 мл CS_2 нагревали 1 час при 40° , выдерживали 48 час. при 0° и 3 часа нагревали при $\sim 100^\circ$. Обычным способом выделяли 10.5% XXVIII, т. пл. 91° , т. кип. 127 – $129^\circ/18$ мм. Смесь 66 г VIII, 29 г I, 49 г AlCl_3 и 200 мл CS_2 выдерживали 120 час. при 20° , перегонкой выделяли 8% XXXI, т. пл. 70° (из петр. эф.), и 17% XXX, т. кип. 151 – $152^\circ/21$ мм, n^{28}_D 1.5352; СК XXX, т. пл. 286° (разл.); метиловый эфир XXX, т. кип. $150^\circ/23$ мм, n^{23}_D 1.5253. Приведена таблица значений характеристик частот C=O- и OH-групп синтезированных в-в. Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 11239.

77567. Исследование в области синтеза и превращений замещенных виниловых эфиров. VI. Синтез α -метилвиниларилловых и α -метилвинилциклогексоловых эфиров. Шостаковский М. Ф., Грачева Е. П., Кульбовская Н. К., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 5, 1253–1257

Изучаются условия синтеза $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OR}$ (I) по методу Фаворского — Шостаковского. Винилирование (ВН) при помощи $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ (II) дает более низкий выход по сравнению с ВН действием $\text{CH}\equiv\text{CH}$, однако для получения I исследуемый метод является наиболее доступным. Наименьшее осмоление и наиболее высокие выходы I наблюдаются при применении эквимолярных кол-в фенолов и КОН и избытка II. Выяснена роль аллена (III), имеющегося в исходном II и образующегося изомеризацией II. В условиях р-ции III, не полимеризуясь, изомеризуется в II, являющийся винилирующим агентом. Строение I доказывают гидролизом при pH 2.9, действием р-ра $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$. 135 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 81 г КОН в 40 мл воды и 115 г II нагревают 4 часа при 220° (максим. давл. 70 ат, остаточное 20 ат), выделяют 40% I, R = C_6H_5 , т. кип. 61 – $62^\circ/16$ мм, 168 – $169^\circ/756$ мм, n^{20}_D 1.5050, d^{20}_4 0.9551. Аналогично получают I (приводятся R, выход в %, т. кип. в $^\circ\text{C}/\text{мм}$, n^{20}_D , d^{20}_4): 2- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, 32, 71–72/3 и 202–203/742, 1.5205, 1.0392; 3- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 31, 78–79/14, 1.5051, 0.9444; C_6H_{11} , — (44 г из 50.7 г $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$), 52–53/12 и 162–163/752, 1.4551, 0.9176. 21 г III, 7 г КОН и 7 мл воды нагревают 6 час. при 200° (давление 49 ат); при пропускании полученного газа через реактив Илловская выделяется ацетиленид II. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 23279.

77568. О строении димеров производных пропенилбензола. III. Фунакубо, Мурата (Über die Konstitutionsfrage der dimeren Verbindungen der Propenylbenzolderivate. III. Funakubo Eiichi, Murata Kiku), Technol. Repts Osaka Univ., 1956, 6, March, 195–201 (нем.)

Реакцией изохавибетола (I) с $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ получены n -пропиловый эфир I (II) и ди- n -пропиловый эфир диизохавибетола (III) с т. пл. 98 – 100° , а также смола с т. кип. $232^\circ/2$ мм. Из смолы наряду с III выделена вторая форма III с т. пл. 107.5 – 109.5° (IIIa). Действием на смолу $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ O,O'-этилпропилдиизохави-

бетол (IV). Смола содержит также монопропиловый эфир диизохавибетол (V). Получены ацетат и бензоат V. К 500 г I в 470 мл спирта добавляют 200 г КОН в 160 мл спирта и 500 г $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$. Нагревают 8 час. при 90—100°, оставляют на ~12 час. и затем нагревают 2 часа при 120—130°. Выделено 117,5 г II с т. пл. 43,2—46,7° (из сп.), 15 г III и 74 г смолы. 20 г смолы в 20 мл петр. эфира хроматографировали на Al_2O_3 . Выделено 0,3 г III и 0,1 г IIIa. К р-ру 2 г смолы в спирте добавляют 0,6 г Na и затем 3 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и нагревают 4 часа при 100°. Получено 0,35 г IV с т. пл. 100—102°. Наличие в смоле двойной связи доказано гидрированием над Pd/C. Получено масло с т. кип. 217—221°/2 мм. После дополнительного хроматографирования на Al_2O_3 1 г смолы растворяют в C_6H_6 , добавляют 15 г K_2CO_3 в C_6H_6 и 12 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$. Нагревают 5 час. при 100°. Выделено 6,8 г бензоата V, т. пл. 123,7—124,7°. Из 2,4 г смолы нагреванием 40 мин. с $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ и CH_3COONa получено 0,7 г ацетата V с т. пл. 107,5—108,5°. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 11685.

С. Иоффе
77569. Двухъядерные новолаци из m - и p -крезола. Годфри, Хокинс, Дженкинс (Dinuclear novolaks from m - and p -cresol. Godfrey L. E. A., Hawkins E. G. E., Jenkins P. A.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 8, 440—446 (англ.)

Осуществлен синтез следующих 2-ядерных новолаци, производных m -крезола (I): 2,2'-диокси-4,4' (II)-, 2,2'-диокси-4,6' (III)-, 2,2'-диокси-6,6' (IV)-, 2,4'-диокси-4,2' (V)-, 2,4'-диокси-6,2' (VI)-, 4,4'-диокси-2,2'-диметилдифенилметанов, а также следующих производных I и p -крезола (VII): 2,2'-диокси-4,5' (VIII)-, 2,2'-диокси-6,5' (IX)- и 4,2'-диокси-2,5' (X)-диметилдифенилметанов. Строение полученных в-в подтверждено изучением ИК-спектров, а их индивидуальность доказана хроматографией на бумаге. Показано, что R_f (приведена кривая) зависит в большей степени от положения OH-группы относительно CH_2 -мостика, чем от положения CH_3 -групп. 2,4-дибром- m -крезол (XI), т. пл. 64° получали: а) действием Br_2 на $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OSOCNH}_2$ и омылением продукта бромирования, б) бромированием 2-окси-4-метилбензойной к-ты с последующим декарбоксилированием, в) бромированием m -крезилсульфонкислоты с последующей обработкой продукта бромирования H_3PO_4 при ~200°. XI в р-ре NaOH размешивали 17 час. (50°) с 36%-ным водн. CH_2O и получали 2,4-дибром-6-метил- m -крезол (XII), строение которого доказано дегалогенированием H_2 (скелетный Ni-катализатор) в 6-метил- m -крезол (т. пл. 106°). 5 г XII, 30 г 4-хлор- m -крезола (XIII), 30 мл лед. CH_3COOH и 1 мл конц. HCl нагревали при 45—50° 66 час. и при 98° 1 час. Выделяли продукт конденсации, который после 2-кратной кристаллизации из C_6H_6 (вес 3 г, т. пл. 201°) растворяли в 50 мл CH_3OH , содержащего 2 г КОН, и гидрировали над 6 г скелетного Ni при 20°, получали II, т. пл. 128,5—130°. II (выход 0,4 г) также получали из 2,5 г XII и 30 г I в присутствии 2 капель конц. HCl при 45° 66 час. Нагреванием 22 часа при 40° 17,7 г 4,6-дихлор- m -крезола (XIV) с 10 г 38,5%-ного водн. CH_2O и 30 мл воды, содержащей 5 г NaOH, получали 4,6-дихлор-2-метил- m -крезол (XV), т. пл. 96°. Из 5 г XIV, 30 г XV, 30 мл лед. CH_3COOH и 1 мл конц. HCl (66 час. 45° и 8 час. 100°) получали 3,5,5'-трихлор-2,2'-диокси-6,6'-диметилдифенилметан (XVI), т. пл. 170° (из трихлорэтилена). Дегидрохлорированием 5,9 г XVI H_2 методом, описанным для II, получали III, выход 3,7 г, т. пл. 142,5—143° (из бзл.), 0,5 г XV, 3 г XIV, 5 мл лед. CH_3COOH , 3 капли конц. HCl и 0,5 г ZnCl_2 кипятили 1,5 часа, добавляли водн. NaOH, нагревали до растворения масла, подкисляли HCl-к-той и перегоняли с паром. Из остатка выделяли 3,5,3',5'-тетрахлор-

2,2'-диокси-6,6'-диметилдифенилметан, т. пл. 157°, который обычным способом превращали в IV. Из XIV в две стадии также получали IV, т. пл. 161—162°. 6-хлор-4-метил- m -крезол (XVII), т. пл. 126—127°, получали наряду с 5,5'-дихлор-4,4'-диокси-2,2'-диметилдифенилметаном, т. пл. 171°, из 6-хлор- m -крезола (XVIII) CH_2O и NaOH способом, описанным для XIV. 5 г XVII, 20 г XIII, 30 мл лед. CH_3COOH , 1 мл конц. HCl к-ты оставляли на 20 час. при 20°, нагревали 2 часа при 60° и 1 час при 90°. Продукт р-ции гидрировали над скелетным Ni и получали V, т. пл. 135° (дважды из петр. эф.), выход 5 г 6 г XIV, 60 г I и 3 мл конц. HCl-к-ты размешивали 2 часа при 50° и 19 час. при 70—90° и получали 5,8 г в-ва с т. пл. 113—129° (XIX) и 3,9 г в-ва, которое после дегидрохлорирования обычным способом дало 0,52 г VI, т. пл. 163—164° (из бзл.). XIX не является индивидуальным (хроматография на бумаге) и при дегидрохлорировании дает, по-видимому, смесь o,o' - и o,o' -дихлордифенилметанов. 5 г XVII, 20 г XVIII, 30 мл лед. CH_3COOH и 1 мл конц. HCl к-ты размешивали 12 час. при 45° и затем 2 часа при 80—90°. Продукт р-ции обычным способом превращали в VI, выход 3 г, т. пл. 163—164° (из бзл.), из 10 г 4-хлор-6-метил- m -крезола (т. пл. 130—131°), 40 г VII, 50 мл лед. CH_3COOH и 2,5 мл конц. HCl (64 часа при 45°) получали 4 г в-ва с т. пл. 207°, которое дегидрохлорированием превращали в VIII, т. пл. 177° (из трихлорэтилена). Аналогично из XV и XII получали соответствующий дихлордифенилметан, т. пл. 172°, из которого отщеплением HCl получали IX, т. пл. 142—143° (из трихлорэтилена), и из XVII и VII получали X, т. пл. 138°.

В. Антонов
77570. Хлорметилирование диэфиров диоксибензолов.

Мельников Н. Н., Прилуцкая М. В., Уч. зап. Вильнюсск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н., Mokslo darbai. Vilniaus univ. Matem., fiz. ir chem. mokslų ser., 1957, 7, 205—210

Эфиры 1,4-(RO) $_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ -2,5 (I) синтезированы насыщением 2,5 часа HCl-газом при 50—90° смеси соответствующих $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OR})_2$ -п (II), параформа (III), лед. CH_3COOH , HCl (d 1,19) и H_3PO_4 . Гидролизом I (1,5—2 г) 0,5 н. спирт. КОН (30—40 мл кипячение 1 час) получены (RO) $_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$ (IV) (1—2 г), которые окислены KMnO_4 в слабощел. среде (с последующей выдержкой 24 часа при ~20°) в соответствующие 1,4-(RO) $_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_2$ -2,5 (V). Приведены R, кол-во взятых в р-цию II в г, H_3PO_4 в г (CH_3COOH во всех случаях 200 мл, HCl 50 мл и III 13,5 г), выход I в %, т. пл. в °C I (p-ритель), т. пл. в °C IV и т. пл. в °C V (p-ритель): CH_3 , 20,7, 2,78, 161 (толуол-сп. 2:3), 55, 263—264 (вода); C_2H_5 , 24,9, 25, 70,2, 150 (толуол-сп. 2:3), 68—70, 209—210 (вода); $n\text{-C}_3\text{H}_7$, 29,1, 3, 75, 84 (сп.), 33—34, 158—159 (водн. сп.); $n\text{-C}_4\text{H}_9$, 33,3, 3,5, 98,2, 82 (сп.). 11—12, 134—136 (водн. сп.): $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2$, 37,5, 4, 89, 90 (сп.), 9—10, 160—162 (водн. сп.). Аналогичное хлорметилирование m -(RO) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ не идет.

Г. Крюкова

77571. Эпоксиды. XII. Восстановление алюмогидридом лития. Стивенс, Коффилд (Epoxyethers. XII. Reduction with lithium aluminum hydride. Stevens Calvin L., Coffield Thomas H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1919—1924 (англ.)

При восстановлении LiAlH_4 следующие эпоксиды (ЭЭ) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ (I), $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (II), $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ (III) и $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{O}$ (IV) получены метоксиспирты (МС). Эти

данные показывают, что гидрид-ион атакует только С-атом, несущий метоксигруппу. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ не восстанавливается LiAlH_4 . Разработан способ этири-

фикации трет-спиртов $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ (V). Синтез I проводят аналогично описанному ранее (РЖХим, 1955, 45795); выход 74%, т. кип. $68\text{--}70^\circ/3\text{ мм}$, n_D^{25} 1,4905. При действии CH_3OH I дает $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ с выходом 96%, т. пл. $58\text{--}59^\circ$. Из $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$, т. кип. $130\text{--}131^\circ/5\text{ мм}$, n_D^{23} 1,5476, получают II, выход 57%, т. кип. $81\text{--}82^\circ/2,7\text{ мм}$, n_D^{22} 1,4892. К 0,132 моля LiAlH_4 в 100 мл эфира прибавляют при 0° р-р 0,056 моля ЭЭ в 50 мл эфира, кипятят 2 часа, гидролизуют насыщ. р-ром NH_4Cl и эфирный р-р перегоняют; перечисляются ЭЭ, полученный МС, его выход в %, т. кип. в $^\circ\text{C}/\text{мм}$, n_D^{26} : I, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (VI), 82, $70/1$, 1,5038; II, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ (VII), 82, $81/0,6$, 1,5027; III, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, 83, $68/1$, 1,5111; IV, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_{11}$ (VIII), 80, $64/4$, 1,4235. Строение VI и VII подтверждено их синтезом по р-ции между $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COOCH}_3$ (IX) и CH_3MgBr или $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$. IX, т. кип. $74\text{--}75^\circ/0,4\text{ мм}$, n_D^{24} 1,5020, получают этерификацией $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COOH}$. Строение VIII доказано его получением из $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COC}_6\text{H}_{11}$ при восстановлении LiAlH_4 ; 3,5-динитробензоат VIII, т. пл. $38\text{--}40^\circ$, К 0,01 моля VI в 15 мл толуола прибавляют 0,022 г атома Na в виде 50%-ной суспензии в толуоле (размер частиц $\sim 6\text{ м}$), кипятят 5 мин., быстро прибавляют р-р 0,027 моля V в 20 мл толуола, перемешивают 1 час при 50° , фильтруют и из фильтрата выделяют n -нитробензоат VI, выход 40%, т. пл. $84\text{--}85^\circ$ (из петр. эф.). Аналогично получают n -нитробензоат VII с выходом 50%, т. пл. $83\text{--}84^\circ$ (из петр. эф.). Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 25070. П. Аронович

77572. Синтез различных β -метоксинитропропиофенонов из оснований Манниха. Гао И-шэн, Сюй Сю-юн, Чэнь Чжи-хао, Лу Шунь-син, Вэнь Цзунь-яо, Пань Бай-чуань, Чэнь Жунь-лянь (Synthesis of several β -methoxynitropropionophenones from Mannich bases. Kao Yee-sheng, Hsu Shiu-yun, Chen Chi-ao, Loh Shuen-hsing, Owen Tsung-yao, Pan Peichuan, Chen Jen-lien), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 5, 385—390 (кит.; рез. англ.); Scientia sinica, 1957, 6, № 6, 1031—1037 (англ.)

Предложен способ разложения оснований Манниха до винилкетонов (BK) с применением вакуумного перегонного аппарата, подобного аппарату для возгонки в вакууме, при этом BK отгоняются по мере их образования и тем предохраняются их полимеризация. Из $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2 \cdot \text{HCl}$ (I) ($\text{R} = \text{CH}_3$ или C_2H_5) с удовлетворительным выходом получают $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}=\text{CH}_2$ (II). Действием Br_2 II превращают в $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCHBrCH}_2\text{Br}$ (III). Описан упрощенный метод синтеза $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (IV) нагреванием I и CH_3OH в присутствии следов HCl в бомбе при т-ре несколько более низких, чем т-ра плавления I. Для II, III и IV приводятся соединения, положение NO_2 -группы, т. кип. в $^\circ\text{C}/\text{мм}$ или т. пл. в $^\circ\text{C}$: II, 4, $92\text{--}93^\circ$; II, 2, $124\text{--}126^\circ$; II, 3, $102\text{--}103^\circ$; III, 4, $90\text{--}92^\circ$; III, 2, $52\text{--}54^\circ$; III, 3, $58\text{--}59^\circ$; IV, 4, $67\text{--}69^\circ$; IV, 2, $142\text{--}144^\circ/2\text{--}3$ (оксим, т. пл. $160\text{--}162^\circ$); IV, 3, $158\text{--}161^\circ/2\text{--}3$. α -I, $\text{R} = \text{CH}_3$, обладает слабым действием против *B. smegmatis* в конц-ии 500 $\gamma/\text{мл}$. В. Скородумов

77573. Конденсация простых эфиров фенолов с алифатическими альдегидами. Сообщение X. Конденсация диэтилпирокатехина. Гарофано (Condensazione di eteri fenolici con aldeidi alifatiche. Nota X. Condensazione della dietil-pirocatechina. Garofano Torquato), Ann. chimica, 1958, 48, № 2, 125—139 (итал.)

При получении циклич. соединения (I) путем конденсации диэтилового эфира пирокатехина (II) с избытком CH_2O (см. сообщение IX, РЖХим, 1958, 39582) в качестве промежуточных продуктов получают 4,5,4',5'-тетраэтоксидифенилметан (III) и 2-

(4'',5''-диэтоксидифенил)-4,5,4',5'-тетраэтоксидифенилметан (IV), а не производные 9,10-дигидроантрацена, как это предполагал Робинсон (Robinson M. G., J. Chem. Soc., 1915, 107, 267). Для сравнения с III и IV синтезированы 2,3,6,7-тетраэтоксидигидроантрацен (V) и 2,3,6,7-тетраэтоксидантрацен (VI). При дальнейшей конденсации III и IV с CH_2O получается I. Бромирование III приводит к 2,2'-дибромпроизводному (VII), нитрование к 2,2'-динитропроизводному (VIII), а окисление III, VII и VIII дает соответствующие производные бензофенона (IX), (X) и (XI). Нитрование IV приводит к распаду его на VIII и диэтиловый эфир 4-нитроширокатехина (XII). Конденсация II с малым кол-вом CH_3CHO дает 4,5,4',5'-тетраэтоксидифенилэтан (XIII), в то время как с избытком CH_3CHO получается 2,3,6,7-тетраэтоксидигидро-9,10-диметилантрацен (XIV). $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ окисляет XIII до IX и 2,3,6,7-тетраэтоксидантрахинона (XV), при окислении же XIV получается только XV. Восстановление XV по Клемменсену дает V и VI. К 110 г пирокатехина и 500 мл диэтилсульфата в 600 мл ацетона понемногу добавляют 300 г прокаленного K_2CO_3 , кипятят 8 час. и перегонкой с паром из щел. р-ра выделяют $150\text{--}160\text{ г}$ II. К 33 г II в 100 мл диоксиана при $\sim 0\text{--}5^\circ$ добавляют за 30 мин. 20 мл конц. H_2SO_4 и 7,8 г 39%-ного CH_2O , через 2 часа разбавляют ледяной водой, выпавшее масло нейтрализуют р-ром NaHCO_3 и отгоняют с паром 8,5 г II. Остаток извлекают эфиром (остается 0,5 г I) и перегонкой полученного продукта получают 5 г III, т. пл. 68° (из CH_3OH), т. кип. $170^\circ/0,5\text{ мм}$, и 2,6 г IV, т. пл. $90\text{--}91^\circ$ (из CH_3OH), т. кип. $245\text{--}250^\circ/10\text{--}4\text{ мм}$. К кипящему р-ру 6,88 г III в 30 мл лед. CH_3COOH добавляют за 2 часа 25 мл р-ра $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в лед. CH_3COOH , разбавляют кипящей водой до помутнения и получают 6 г IX, т. пл. $109\text{--}110^\circ$; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. $179\text{--}180^\circ$; оксим, т. пл. $142\text{--}143^\circ$. Восстановление IX по Меервейну — Пондифорфу дает соответствующий бензигдрол, т. пл. $52,5\text{--}53,5^\circ$ (из CH_3OH). 1 г III в 10 мл лед. CH_3COOH нитруют при 0° 3 мл HNO_3 (d 1,41), получают 0,65 г VIII, т. пл. $141\text{--}142^\circ$. Нитрование 3 г IX при помощи 25 мл HNO_3 (d 1,41) при 0° дает 2,8 г XI, т. пл. $163\text{--}164^\circ$. При нитровании 1 г III HNO_3 в CH_3COOH при 0° получается 0,65 г VIII, т. пл. $141\text{--}142^\circ$, при окислении которого получен XI. 1 г III при бромировании в CHCl_3 дает 1,05 г VII, т. пл. $97\text{--}98^\circ$, окисление которого приводит к X, т. пл. $111\text{--}112^\circ$. ДНФГ, т. пл. $155\text{--}156^\circ$. При восстановлении X по Меервейну — Пондифорфу получен бензигдрол, т. пл. $99\text{--}100^\circ$. При бромировании IV получают 1,2-ди-(2-бром-4,5-диэтоксидифенил)-4,5-диэтоксидифенилметан, т. пл. $107\text{--}109^\circ$. К суспензии 2 г IV в 10 мл лед. CH_3COOH прибавляют 10 мл HNO_3 (d 1,41) в 10 мл CH_3COOH и через 24 часа разбавлением выделяют VIII и XII. К р-ру 17 г II в 25 мл лед. CH_3COOH при охлаждении льдом прибавляют за 30 мин. 7 мл конц. H_2SO_4 и р-р 10 мл CH_3CHO в 30 мл CH_3COOH , разбавляют водой, нейтрализуют, отгоняют с паром 5 г II и извлекают CHCl_3 8,5 г XIII, т. кип. $180\text{--}185^\circ/0,3\text{ мм}$, т. пл. $45\text{--}46^\circ$; 2,2'-дибромид, т. пл. $88\text{--}89^\circ$; 2,2'-динитропроизводное, т. пл. $115\text{--}116^\circ$. К 50 г II в 250 мл лед. CH_3COOH прибавляют при т-ре $< 0^\circ$ 50 мл CH_3CHO и затем понемногу 45 мл конц. H_2SO_4 , через 26 час. при 0° выделяют 18 г II, 10 г XIV, т. пл. $263\text{--}264^\circ$ (из хлф.), и 10 г XIII. При окислении 2 г XIV аналогично III получают 1,2 г XV, т. пл. $237\text{--}238^\circ$. К кипящей смеси 7 г амальгамированного Zn, 1,15 г XV, 30 мл толуола и 2 мл конц. HCl прибавляют в течение 20 час. по 2 мл конц. HCl каждый час, добавляют 7 г Zn и кипятят еще 15 час., прибавляя HCl . Растворением в кипящем C_6H_6 разделяют VI (0,45 г), т. пл. $317\text{--}318^\circ$, и V, т. пл. $219\text{--}220^\circ$. Приведены УФ-спектры синтезированных соединений. В. Беликов

77574. Жидкофазное окисление *m*- и *p*-ксилолов. Бахши-заде А. А., Сендов Н. И., Эми эсэр-лар. Азерб. унив. Уч. зап. Азерб. ин-т, 1958, № 1, 61—64

Разделение смеси *m*- (I) и *p*- (II)-ксилолов осуществлено окислением воздухом в присутствии стеарата Со при 120° до толуиловых к-т. Окисление I и II происходит с различной скоростью; так за 2 часа II окисляется на 15,7%, а I на 1,1%. При окислении смеси I и II (1:1) за 2 часа выход *p*-толуиловой к-ты составляет 9,8% (считая на II). В качестве катализаторов пригодны также пальмитат и олеат Со.

В. Беликов

77575. О действии фосгена на хлористый бензилмагний и некоторые его гомологи. Жако-Гийармо (De l'action du phosgène sur le chlorure de benzylmagnésium et quelques homologues. Jacot-Guillarmod A.), *Helv. chim. acta*, 1958, 41, № 2, 474—479 (франц.)

При действии COCl_2 на $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ или его гомологи имеет место аномальная р-ция, приводящая к получению *o*-толуиловой к-ты (I) или ее гомологов. Вероятно, выделяющийся при р-ции HCl блокирует ClMgCH_2 -группу. При действии COCl_2 на $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{ZnCl}$ образуются $\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl}$. С $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgCl}$ фосген не реагирует даже при нагревании до 180°. К эфирному р-ру COCl_2 медленно прибавляют при т-ре от -10 до -20° эфирный р-р RMgCl (II), перемешивают 1 час при т-ре -10, -20°, гидролизуют и извлекают к-ту 2 н. NaOH. Синтез II описан ранее (см. РЖХим, 1958, 50272). Перечисляются R в II, кол-во молей II, кол-во молей COCl_2 , кол-во эфира в мл, полученная к-та, выход к-ты в г, т. пл. в °C: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, 1, 1.1, 800, I, 40, 99—100; $\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 0.75, 1.2, 700, 2,3-диметилбензойная к-та (III), 21, 133—135; $\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 0.5, 0.9, 700, 2,4-диметилбензойная к-та (IV), 15, 118—120; $\text{n-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 0.75, 0.9, 700, 2,5-диметилбензойная к-та (V), 6, 130; 2,3-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3$, 0.4, 0.9, 450, 2,3,4-триметилбензойная к-та, 10, 126—127; 2,4-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3$, 0.5, 0.9, 500, 2,3,5-триметилбензойная к-та (смешанная, вероятно, с нормальным продуктом р-ции), 6, 85—120. Из 0.5 моля $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{MgBr}$ и 0.9 моля COCl_2 в 500 мл эфира получают 2-н-пропилбензойную к-ту (VI), выход 8 г, т. пл. 55°. Строение I и III—VI доказано окислением в соответствующие ди- и трикарбоновые к-ты C_6H_6 . К р-ру $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ (из 0.4 моля $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, 0.5 г-атома Mg и 200 мл эфира) прибавляют при ~0° р-р 0.4 моля ZnCl_2 в 0.8 моля эфира, кипятят 1 час, приливают 200 мл толуола, отгоняют эфир в вакууме, толуольный р-р прибавляют к р-ру 1 моля COCl_2 в 150 мл толуола, перемешивают 7 час. при ~20° и выделяют смесь к-т. При окислении последней KMnO_4 получают 1,5 г бензойной и 2,4 г фталевой к-т.

П. Аронович

77576. Хлорирование гваякоксиуксусной кислоты.

Моно- и дихлоргваякоксиуксусные кислоты. Арвентьев, Симиниук (Clorurarea cu clor gazos a acidului guaiaicooxiacetic. Acizii mono-și di-clorguaiaicooxiacetic. Arventiev Boris, Siminiuc Eugenia), *An. stinț. Univ. Iași*, 1956, Sec. 1, 2, № 1-2, 257—262 (рум.; рез. русск., франц.)

Хлорированием $2\text{-CH}_3\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$ (I) [получена действием ClCH_2COOH (II) на $2\text{-CH}_3\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (III)] в расплавленном состоянии получают $2\text{-CH}_3\text{O-4-ClC}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$ (IV) и, по-видимому, $2\text{-CH}_3\text{O-4-ClC}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$ (V), отличающуюся от изомерной ей к-ты, вероятно, $2\text{-CH}_3\text{O-5-ClC}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$ (VI), получаемой из монохлоргваякола (VII) и II. Строение IV доказывают встречным синтезом из $2\text{-CH}_3\text{O-4-ClC}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{OH}$ (VIII) и II. С целью подтверждения невозможности для VII строения $2\text{-CH}_3\text{O-6-ClC}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{OH}$ при попытке введения в VII CHO -группы по Реймер—Тиману полу-

чен альдегид (выход 4%, т. пл. 120°), дающий с NaOH интенсивно желтое окрашивание, характерное для ароматич. ортооксиальдегидов, 9,9 г III, 9,4 г II и 8 г NaOH в 40 мл воды нагревают 2 часа при ~100°, прибавляют 20 мл воды и 10 мл конц. HCl, прибавляют еще 50 мл воды, выпаривают при ~100° до 0,5 объема, охлаждают, получают 85% I, т. пл. 122° (из воды). В 0,04 моля I при 120—130° пропускают Cl-газ до привеса 2,7—2,9 г, в конце повышая т-ру до 140° (~2 часа), по охлаждении обрабатывают C_6H_6 , в остатке 75% IV·2H₂O, т. пл. 149° (из воды). В 7,1 г I пропускают Cl₂ до привеса 0,75 г, обрабатывают холодным C_6H_6 , получают V, т. пл. 138° (из воды); проба смешения с VI (т. пл. 140°), т. пл. 120—122°. 12,4 г III обрабатывают 27 г Cl₂SO₂, через 12 час. получают VIII, т. пл. 70—71° (из петр. эф.). В. Скородумов

77577. Замечание о синтезе дифенилпропилуксусной кислоты и некоторых родственных соединений. Рюмпф, Таеб (Note sur la préparation de l'acide diphenylpropylacétique et de quelques produits voisins. Rumpf Paul, Taieb Claude), *Bull. Soc. chim. France*, 1958, № 4, 465—466 (франц.)

В поисках физиологически активных в-в синтезирована RCOOH (I) [здесь и далее $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$] и ряд родственных ей соединений: RCOOC_2H_5 (Ia), RCHO (II), $\text{RCH}_2\text{NHCOOC}_2\text{H}_5$ (III), а также $\text{C}_6\text{H}_7\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ (IV). 1 моль K_2CO_3 и 0,5 моля RCN в 600 мл спирта нагревают 10 час. при 160—165° в автоклаве с серебряным вкладышем, разбавляют водой, отгоняют спирт, промывают эфиром, подкислением HCl выделяют 85% I, т. пл. 154° (из сп.). I действием SOCl_2 превращают в RCOCl , выливают в р-р $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ в абс. спирте, кипятят 4 часа, разбавляют водой, отгоняют спирт, из эфирного экстракта выделяют Ia, т. кип. 160°/0,3 мм. 0,2 моля бензонина постепенно вносят в эфирный р-р $\text{C}_6\text{H}_7\text{MgBr}$ (из 0,4 моля $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}$), кипятят 3—4 часа, получают IV, т. пл. 119° (из сп.). Смесь IV и 25%-ной (по объему) H_2SO_4 нагревают 8 час. при 150° и сильным размешивании, по охлаждении извлекают эфиром, остаток после удаления эфира обрабатывают петр. эфиром, из фильтрата выделяют 70% II, т. кип. 135—142°/0,5 мм и 193—196°/20 мм; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 167° (из сп.); изоникотиноилгидразон, т. пл. 208°. К 25 г RCH_2NH_2 в 30 мл эфира и 30 мл воды при -5° прибавляют постепенно 5,5 г $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$, затем 4 г Na_2CO_3 в 10 мл воды, размешивают 1 час, оставляют на ~12 час., выход III 84%, т. пл. 88° (из сп.). В. Скородумов

77578. Новые эфиры α -фенил- α -трет-аминоуксусных кислот, обладающие спазмолитической активностью. Наже, Шабрие, Джудичелли (Nouveaux esters des acides α -phényle α -tertioaminoacétiques doués d'activité spasmolytique. Najer Henry, Chabrier Pierre, Giudicelli René), *Bull. Soc. chim. France*, 1958, № 3, 355—359 (франц.)

Для испытания спазмолитич. активности синтезированы $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHRCOOR}'$ (I) по схеме: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCOCl}$ (II) + $\text{R}'\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCOOR}'$ (III); III + $\text{RN} \rightarrow \text{I}$. К 1,29 моля II в 1 л эфира за 1 час (0°) добавляют 1,29 моля $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ в 0,8 л эфира, через 24 часа выход хлоргидрата (ХГ) III ($\text{R}' = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$) (IIIa) 91%, т. пл. 123° (из *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (IV)), из которого выделено 236 г неочищ. IIIa. Аналогично из II и 0,25 моля β -(1,2,5,6-тетрагидропиридил)-этанол получено 63% ХГ III ($\text{R}'\text{-N}$ -(1,2,5,6-тетрагидропиридил)-этил (IIIб), из которого выделено 34,5 г неочищ. IIIб (масло); также из II и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ получено 88% III [$\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] (масло). Приведены R' , выход ХГ III в %, и т. пл. в °C: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}$, 84, 148—149 (из IV); $\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$ [β -(*N*-морфилл)-этил], 74, 166 (из IV); $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}$ (*N*-этилпири-

дил-3), 99, 166 (из $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (V)); $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{10}$, 98, 116 (из $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$); β -(β' -N-морфолилетокси)-этил, 80, 84 (из этилацетата). 0,21 моля IIIa в 250 мл абс. C_6H_6 и 0,42 моля 1,2,5,6-тетрагидропиридина кипятят 8 час., фильтруют, упаривают, добавляют 200 мл воды и эфиром экстрагируют 69% I ($\text{R} = 1,2,5,6$ -тетрагидропиридил, $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) (Ia), т. кип. $167-170^\circ/0,8-0,9$ мм; Ia $\cdot 2\text{HBr}$, т. пл. $197-200^\circ$ (из V). Аналогично кипячением 8 час. 0,056 моля IIIb в 75 мл C_6H_6 с 0,112 моля пиперидина получено 61,5% I ($\text{R} = \text{N}$ -пиперидил, $\text{R}' = 1,2,5,6$ -тетрагидропиридил-этил), т. кип. $180-182^\circ/0,5$ мм; ди-ХГ, т. пл. $227-228^\circ$ (из V). Приведены R, R', выход I в %, т. кип. в $^\circ\text{C}/\text{мм}$, т. пл. в $^\circ\text{C}$ ди-ХГ (p-ритель): $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 68, 163—164/0,2, 214—215 (сп.-эф.); $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{10}$ (16), 79, 169—170/0,4, 238 (V); $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}$, 61, 170—172/0,5, 235 (сп.-эф.); $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_4\text{H}_9\text{O}$, 70, 180—183/0,09, 195—200 (сп.-эф.); $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 74, 186—187/0,4, —; $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_9$, 45, 190—192/0,2, 214 (V); $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NC}_4\text{H}_9\text{O}$, 72, 218—220/1, 211—212 (V); NC_6H_{12} (всюду NC_6H_{12} означает 3-метилпиперидил), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{10}$ (16), 68, 164—166/0,5—0,6, 227 (сп.-эф.); NC_6H_{12} , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_9$, 69, 180—182/0,6—0,8, 229 (сп.-эф.); NC_6H_{12} , $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}$, 64, 177/0,4, 216 (сп.-эф.); 4- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$ (всюду 4- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$ означает 4-метилпиперидил), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Ia), 42, 192—193/3, 225 (сп.-этилацетат); 4- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_9$, 67, 185—187/1, 239 (сп.-эф.); 4- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}$, 61, 168—169/0,2, 233 (сп.-эф.); NC_5H_8 (всюду NC_5H_8 означает 1,2,5,6-тетрагидропиридил), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_9$, 49, 215—218/1,5, 236 (V); NC_5H_8 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_8$ (Iг), 70, 189—190/0,8, 222—224 (V); NC_5H_8 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 42, 189—191/0,3, 161 (ацетон); NC_5H_8 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_9$, 76, 199—200/0,5, —; NC_5H_8 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NC}_4\text{H}_9\text{O}$, 57, 203—205/0,2, 198 (V); NC_4H_8 (всюду NC_4H_8 означает пирролидин), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 60, 138—140/0,05, 135—140; NC_4H_8 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_9$, 66, 168—170/0,5, 218 (сп.-эф.); NC_4H_8 , $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}$, 70, 160—162/0,5, —; $\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 56, 154—156/0,05—0,06, 217 ($\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ -сп.); $\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_9$, 36, 174—176/0,05, 170—175; $\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}$, 60, 170—174/0,7, 214 (V-эф.). 0,3 моля $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ нагревают 18 час. ($120-125^\circ$) с 0,9 моля пиперидина и 75 мл абс. спирта, упаривают, добавляют 30 мл воды, подщелачивают и эфиром экстрагируют 76% β -пиперидиноэтоксизанола, т. кип. $105-106^\circ/3$ мм; ХГ, т. пл. 120° (из ацетона). Аналогично получен β -морфолиноэтоксизанол, выход 70%, т. кип. $106-108^\circ/3$ мм; ХГ, т. пл. 157° (из IV). Исследование спазмолитич. активности I (по сравнению с ХГ папаверина) проводили на изолированной кишке морской свинки: по отношению к судорожному действию, вызванному ацетилхолином и вызванному прямым воздействием BaCl_2 на мышцу. Наибольшей спазмолитич. активностью обладают ди-ХГ I, где $\text{R}' =$ — трет-аминоэтил, а $\text{R} = \text{N}$ -пиперидил и 1,2,5,6-тетрагидропиридил. При любых значениях R наиболее активными являются I, где $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ или β -пиперидиноэтил. Наибольшей мускулотропной активностью обладают Ia—Iг. Радикал морфолил, входящий в состав R или R', значительно уменьшает спазмолитич. активность. Спазмолитич. активность ди-ХГ I, где $\text{R} = \beta$ -трет-аминоэтоксизил, по отношению к совместному действию ацетилхолина и солей Ba ниже спазмолитич. активности ди-ХГ соответствующих I, где $\text{R}' = \alpha$ -трет-аминоэтил, при равной или немного меньшей токсичности. Ди-ХГ I ($\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$, $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$) в 2 раза более активен, чем ХГ ади-фенина по отношению к судорожному действию ацетилхолина и в 6 раз более активен, чем ХГ папаверина по отношению к судорожному действию, вызванному BaCl_2 .

Г. Крюкова

77579. Синтезы в группе эстрогенных гормонов. XI. К химии производных 5-метоксиниданона и 4-метоксиниданона. XII. γ -Фенил- γ -метоксимасляная кислота. Новак, Протива (Synthetische Versuche in der Gruppe der östrogenen Hormone. XI. Ein Beitrag zur Chemie der Derivate des 5-Methoxyindanons und 4-Methoxyindanons. XII. γ -Phenyl- γ -methoxybuttersäure. Novák L., Protiva M.), Collect. czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 4, 663—672, 673—680, (нем.; рез. русск.) См. РЖХим, 1957, 71596, 71597.

77580. Синтетические антихолестеринемические вещества. Сообщение I. О некоторых производных α -фенилмасляной кислоты. Каноника, Бонати, Тедески (Anticolesterolemici di sintesi. Nota I. Su alcuni derivati dell'acido α -fenilbutirrico. Canonica L., Bonati A., Tedeschi C.), Farmaco. Ed. scient., 1958, 13, № 4, 286—293 (итал.; рез. англ.)

Исследовано антихолестеринемич. действие в-в общей ф-лы $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ (I), $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{COOH}$ (II), $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$ (III), $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$ (IV), $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$ (V) и $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCOOH}$ (VI). Соединения I, II и III ($\text{R} = \text{NO}_2$) (IIIa) совершенно неактивны и имеют высокую токсичность, соединения III ($\text{R} = \text{CH}_3$, CH_3O и Cl), IV, V и VI имеют выраженную активность, а IV, V и VI мало токсичны. К 275 мл HNO_3 (d 1,4) и 275 мл конц. H_2SO_4 при $10-20^\circ$ прибавляют 124 г α -фенилбутиронитрила, через 1 час выливают на лед и извлекают бензолом; получают нитрил IIIa (VII), т. кип. $156-158^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,5434. Омылением VII, кипячением с разб. H_2SO_4 получают IIIa, т. пл. 122° . 209 г IIIa в р-е 53 г Na_2CO_3 в 1,2 л воды гидрируют над 10 г 5%-ного Pd/C, прибавляют 20 мл насыщ. водн. р-ра SO_2 , фильтруют и высаживают HCl-к-той III ($\text{R} = \text{NH}_2$) (IIIb), выход 95%, т. пл. $142-143^\circ$. I, $\text{R} = \text{NH}_2$, или IIIb по Зандмейеру превращают в I ($\text{R} = \text{Cl}$) или III ($\text{R} = \text{Cl}$) (IIIc) с выходами ~ 80%. Аналогично получают I ($\text{R} = \text{Br}$), т. пл. 116° , и III ($\text{R} = \text{Br}$) (IIIг), т. пл. 85° . Гидрированием 35 г VII в 150 мл абс. спирта над 1,7 г Pd/C получают нитрил IIIb (VIII), т. кип. $154-156^\circ$, n_D^{22} 1,5553; суццинильное производное, т. пл. $158-159^\circ$ (из бzl.-петр. эф.). Из VIII по Зандмейеру получают нитрил IIIв, т. кип. $89-92^\circ/0,5$ мм, и нитрил IIIг, т. кип. $88-90^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,5458. К кипящему р-ру 11 г VIII в 420 мл 8%-ной H_2SO_4 попомогу прибавляют р-р 5,82 г NaNO_2 в 30 мл воды, извлекают эфиром и перегонкой выделяют 7 г нитрила III ($\text{R} = \text{OH}$), т. пл. $117-118^\circ$ (из бzl.), т. кип. $142-144^\circ/2-3$ мм.

В. Беликов

77581. Новый метод получения арилсуццинонитрилов. Дейвис (A new method for preparing arylsuccinonitriles. Davis R. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1752—1753 (англ.)

Взаимодействием RCHO (I), где R — алкил или арил, с небольшим избытком $\text{R}'\text{CH}_2\text{CN}$ (II), где R' — арил, в присутствии 2,5—3 молей NaCN или KCN в CH_3OH или водн. CH_3OH синтезируют $\text{RCH}(\text{CN})\text{CH}(\text{CN})\text{R}'$ (III). Если II образуется in situ из $\text{R}'\text{CH}_2\text{Cl}$ (IV), берут больший избыток IV и NaCN. Образование большого кол-ва NaOH вредит р-ции; однако при постепенном добавлении CH_3COOH III получают с хорошим выходом. 0,425 моля II, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ (IIa), сразу прибавляют к кипящему р-ру 1,25 моля NaCN в 100 мл воды и 400 мл свободного от ацетона абс. CH_3OH (V), затем за 30 мин. при кипении прибавляют 0,5 моля I, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (Ia), в 0,256 моля IIa, кипятят еще 30 мин., охлаждают 2,5 часа, получают III, $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ (IIIa), выход 77%, т. пл. $238-239^\circ$ (из лед. CH_3COOH). При применении 1,25 моля KCN (вместо NaCN), выход IIIa

а. XI.
мето-
ки-
sche
Bei-
nons
boxy-
lect,
-672,

ве-
чных
ати,
та I.
п о-
пасо-
реа.

об.
(II),
OON
OON
вер-
сое-
леют
чны.

10—
ерез
олу-
26 D

по-
CO₂
при-
т и
ход
мей-
(Ia)

(Br),
про-
по-
22 D

(из
ни-
кип.
VII

р-р
ере-
пл.

ков
ри-
sus-
ос.

ил,
ОН
(I)
бе-
ль-
те-
им
ба-
дем
=

и,
а),
ри
Ia

74%, 0,425 моля Па сразу вносят в кипящий р-р 1,25 моля NaCN и 0,089 моля KOH в 100 мл воды и 400 мл V, затем прибавляют смесь 0,5 моля Ia, 0,256 моля Па и 0,5 моля лед. CH₃COOH (первые 10 мл за 20 мин., остальное кол-во за 90 мин.), кипятят 15 мин., охлаждают льдом, выход IIIa 87%. 40 г IV, R' = C₆H₅ (IVa), за 15 мин. прибавляют к кипящему р-ру 111 г NaCN в 100 мл воды и 500 мл V, затем при кипячении (за 35 мин.) прибавляют смесь 90 г IVa с 53 г Ia, кипятят 1 час, охлаждают, получают 80% IIIa. Смесь 24 г Па, 21,6 г C₆H₅CHO и 200 г V за 4 часа прибавляют при 35–40° к р-ру 49 г NaCN и 15 г Па в 50 мл воды и 250 мл V, нагревают при 35–40° еще 1 час, прибавляют 2 л воды, эфиром извлекают (4 × 300 мл) III, R = C₆H₅, R' = C₆H₅, выход 30%, т. пл. 94–97° (из сп.). Аналогично получают III (приводятся R, R', выход в %, т. пл. в °C): C₆H₅, 4-ClC₆H₄, 81 (42% при применении IV, R' = 4-ClC₆H₄), 228–229; 4-ClC₆H₄, C₆H₅, 60 (смешение при ~ 20°, медленное нагревание до 55°), 226–228; 4-CH₃OC₆H₄, C₆H₅, 69 (65% в случае применения IVa), 203–205; 4-CH₃OC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 54, 222–224; 4-ClC₆H₄ (при 45–55°), 4-ClC₆H₄, 65, 234–236; 3,4-метилendioксибензил, C₆H₅, 54, 218–220; 4-изо-C₃H₇C₆H₄, C₆H₅, 58, 204–206. В. Скородумов

77582. Ароматизация аддукта реакции Дильса-Альдера между тетрафенилциклопентадиеноном и фумаронитрилом. Доринг, Майнер, Ротман, Беккер (Aromatization of the Diels—Alder adduct of tetraphenylcyclopentadienone and fumaronitrile. Doering Robert F., Miner Robert S., Jr., Rothman Leonard, Becker Ernest I.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 520–522 (англ.)

Взаимодействием тетрафенилциклопентадиенона (I) с фумаронитрилом (II) получают транс-1,2-дигидро-3,4,5,6-тетрафенил-о-фталонитрил (III). Действием Br₂ III ароматизируют до тетрафенил-о-фталонитрила (IV), который может быть получен из I и II без выделения III; гидролизом IV (спирт. KOH, кипячение 12 час.) получают 3,4,5,6-(C₆H₅)₄C₆(COOH)₂, выделяемую в виде ее ангидрида, т. пл. 289–290° (из бзл.). III при нагревании вблизи т-ры плавления, при хроматографии на щел. Al₂O₃ или при кипячении с диэтиламмином в C₆H₅Br превращается в 2,3,4,5-(C₆H₅)₄C₆HNCN (V) (выход плохой, 89 и > 90% соответственно). Гидролиз VI (кипячение с водно-спирт. KOH или с H₂SO₄) дает 2,3,4,5-(C₆H₅)₄C₆HCOOH (VI) с очень плохим выходом. VII синтезируют также из I и CN≡CCOOH (VII). Строение V доказывают следующим путем: взаимодействием I и CH₂=CHCN (VIII) получают 2-циан-7-кето-1,4,5,6-тетрафенилбиккло-[2,2,1]-гептен-5 (IX); при нагревании с VIII в n-цимоле или C₆H₅NO₂ IX теряет CO, превращаясь в 2,3-дигидро-3,4,5,6-тетрафенилбензонитрил (X), который действием Br₂ дегидрируется до V. 0,031 моля I и 0,036 моля II в 12 мл C₆H₅Br кипятят 5,25 часа, охлаждают до ~ 20°, получают 74% III, т. пл. 230–232° (из бзл.). К кипящему р-ру 0,23 ммоль III в 2 мл C₆H₅Br по каплям прибавляют 0,98 ммоль Br₂ в 2 мл C₆H₅Br, кипятят 3,5 часа, выпаривают досуха, извлекают остаток 5 мл петр. эфира, в остатке IV, выход 31%, т. пл. 265,3–258°, 0,1 моля I и 0,11 моля II в 75 мл C₆H₅Br кипятят ~ 2 часа, пока выделяющиеся газы более не будут восстанавливать 0,02%-ный р-р PdCl₂, охлаждают, постепенно прибавляют 0,15 моля Br₂ в 25 мл C₆H₅Br, кипятят 3 часа, выделяющийся по охлаждению осадок промывают 20 мл холодного C₆H₆ и 20 мл холодного петр. эфира, в остатке IV, выход 31%, т. пл. 265,3–265,4° (из толуола, затем из бзл.). 2,6 ммоль I в 0,045 моля VIII кипятят 4,5 часа, по охлаждению до ~ 20° выделяется IX, выход 55%, т. пл. 204–206° (разл.). 2 г неочищ. IX и 5 мл VIII в 90 мл C₆H₅NO₂ кипятят 10 час., выпариванием в вакууме выделяют 42% X,

т. пл. 192,5–194° (из бзл.-петр. эф.). 1,4 ммоль X и 2,5 ммоль Br₂ в 30 мл C₆H₅Br кипятят 6 час., выпариванием в вакууме выделяют 86% V, т. пл. 216–217° (из бзл.-эф.). 7,8 ммоль I и 0,021 моля VII в 10 мл C₆H₅Br медленно нагревают до 156°, кипятят 8 час., удаляют р-ритель в вакууме, получают 62% VI, т. пл. 327,5–328,5° (из ацетона). В. Скородумов

77583. Приготовление дибутилового эфира фталевой кислоты. Лю Да-фу, Ян Жэнь-Чжун, Гао-Фаньца тунсюнь, 1957, 1, № 2, 120–121 (кит.)

Дибутиловый эфир фталевой к-ты (I) можно приготовить путем совместной перегонки фталевой к-ты и C₄H₉OH в мол. отношении 1:1,3 в начале перегонки в присутствии 0,1–0,15% H₂SO₄. Во время перегонки прибавляют постепенно C₄H₉OH, чтобы объем реакционной смеси не уменьшался. Т-ра перегонки поддерживается в пределах 93–100°. Через 7 час. нагревания выход 90%. Ли

77584. Новый способ синтеза нитрокетонов. Перекалли В. В. Байер К., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 4, 667–668

Найден общий способ синтеза NO₂CH₂CH(R)CH(NO₂)-COR' (I), заключающийся во взаимодействии NO₂CH=CHCOR (II) и NO₂CH₂COR' (III) в присутствии основных катализаторов [(C₂H₅)₃N] (IV). К 0,002 моля II, R = C₆H₅, и 0,002 моля III, R' = C₆H₅, в 8 мл C₆H₆ при кипячении прибавляют 1 каплю IV, кипятят 5 мин., испаряют р-ритель, выделяют 75% I, R = R' = C₆H₅, т. пл. 106–112° (из гексана-бзл.). Аналогично с небольшими отклонениями получают I (приводятся R, R', условия р-ции, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель в скобках): 4-NO₂C₆H₄, C₆H₅, кипячение 5 мин., 80,5, 155–153 (разл.; 80%-ная CH₃COOH) фурил-2, C₆H₅, 7 час. при ~ 20°, кипячение 2 мин., 54, 71–75 (гексан-бзл.); тиенил-2, C₆H₅, кипячение 5 мин., 62,5, 113–115 (сп.); C₆H₅, 4-CH₃OC₆H₄, кипячение до полного растворения, испарение р-рителя, 60, 113–116 (гексан-бзл.). В. Скородумов

77585. Процесс получения n-нитроацетофенона и других замещенных ацетофенонов. Кулкарни, Сабнис, Деливала (A process for the preparation of para-nitroacetophenone and other substituted acetophenones. Kulkarni K. D., Sabnis S. S., Delivala C. V.), J. Scient. and Industr. Res., 1958, A17, № 2, 89–92 (англ.)

Конденсация ацетоуксусного эфира (I) с замещ. бензоилхлоридами типа RC₆H₄COCl (IIa-д, где всюду а R = n-NO₂, б R = o-NO₂, в R = m-NO₂, г R = n-CH₃O, д R = H) легко протекала в присутствии NaOH в C₆H₆ с образованием соответствующих этиловых эфиров α-бензолацетоуксусных к-т (IIIa-д). Последние через соответствующие этиловые эфиры бензоилуксусных к-т (IVa-д) превращены в замещ. ацетофеноны (Va-д). К смеси 27,3 г I и 5,6 г NaOH в 250 мл C₆H₆ через 16 час. при 28–30° прибавлен при 45–50° р-р 26 г Па в 50 мл C₆H₆; после выдержки (4 часа 45–50° и 16 час., 20°) р-р профильтрован и из фильтра после отгонки р-рителя в вакууме получен IIIa, т. пл. 54–55° (из петр. эф.). Смесь неочищ. IIIa и 250 мл 10%-ного водн. NaOH перемешивали (0,5 часа, 20°), профильтровали и фильтрат подкислили; получен IVa, выход 75%, т. пл. 74–75°. Смесь 25 г IVa, 37 мл H₂SO₄ (d 1,8) и 185 мл воды кипятили 4 часа и по охлаждению разбавили ледяной водой; обработкой неочищ. продукта р-ром 10 г NaHCO₃ в 80 мл воды (15 мин., 80–90°) выделен Va, выход 96,5%, т. пл. 80° (из водн. сп.). При проведении процесса без выделения промежуточных в-в из 52 г Па образовалось 72% Va и 11,9 г C₆H₅COOH. Аналогично из 6 г IIб, 7 г I и 1,3 г NaOH получено 6,57 г IIIб, затем 4,8 г IVб (к-та, т. пл. 117°) и 3,1 г Vб; из 7,8 г IIв, 8 г I и 1,7 г NaOH

получено 8,2 г IIIв (т. пл. 73—74°), 5,9 г IVв (т. пл. 78°) и 3,5 г Vв (т. пл. 80—81°); из 12,75 г IIг, 15 г I и 3 г NaOH получено 16,5 г IIIг, 11,96 г IVг (т. кип. 185—190°/10 мм; Cu-комплекс, т. пл. 180°) и 6,9 г Vг, т. кип. 152—154°/20 мм; Vг · H₃PO₄, т. пл. 85—86°; из 35 г IIд, 35,7 г I и 10 г NaOH получено 43,8 г IIIд (т. кип. 136—140°/2 мм; Cu-комплекс, т. пл. 224°), 28,8 г IVд (т. кип. 132—137°/4 мм; Cu-комплекс, т. пл. 180°) и 15,9 г Vд, т. кип. 93—94°/20 мм. А. Берлин

77586. Образование оксазиранов при облучении нитронов. Сплиттер, Калвин (Preparation of oxaziranes by irradiation of nitrones. Splitter J. S., Calvin M.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 651 (англ.)

Показано, что первоначальными продуктами, образующимися при облучении нитронов RCH=N+(O-)R

(I) являются оксазираны RCHN(R')O (II), находящиеся на более высоком энергетич. уровне, чем I. Образование II подтверждается ИК- и УФ-спектрами, а также встречным синтезом некоторых II окислением RCH=NR' (III) действием CH₃CO₃H (IV). Некоторые II быстро подвергаются перегруппировке или гидролизу, благодаря чему выделение их оказывается невозможным. Так, продукт облучения I, R = 4-NO₂C₆H₄, R' = C₆H₅, быстро превращается в 4-NO₂C₆H₄CONHC₆H₅, который образуется вместо II также при окислении III, R = 4-NO₂C₆H₄, R' = C₆H₅, действием IV. I, R = R' = C₆H₅, при облучении превращается в C₆H₅CONHC₆H₅ или в HCON(C₆H₅)₂ в зависимости от условий. При облучении в спирте полученного ранее (РЖХим, 1957, 466) I, R = 4-(CH₃)₂NC₆H₄, R' = C₆H₅, получается HCONHC₆H₄N(CH₃)₂, т. пл. 74—75°, λ(макс.) (в сп.) 268 мμ (ε 21800). После облучения I, R = 4-(CH₃)₂NC₆H₄, R' = 4-NO₂C₆H₄ (Ia), в C₆H₆ спектр I полностью исчезает, но при хранении 24 часа в темноте вновь появляется 60% Ia, в то время как остальное кол-во гидролизует до 4-(CH₃)₂NC₆H₄CHO. Облучению подвергают 10 мг I, получают II (приводятся R, R', р-ритель, его кол-во в мл, время облучения в мин., выход II в %): 4-NO₂C₆H₄, C₆H₅, CH₃CN, 70, 60, 35; 4-NO₂C₆H₄, трет-C₄H₉, спирт, 70, 25, 40 (т. пл. 58—60°); C₆H₅, трет-C₄H₉, CH₃CN, 50, 120, 95 (определяют анализом активного O и обратным превращением в I).

В. Скородумов

77587. Новый ряд бисчетвертичных солей. Цзи Жу-юнь, Хуан Цжи-хэнь, Ксюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1958, № 2, 53—54 (кит.)

При р-ции *n*-крезола с бромистым этиленом в абс. спирте, р-ре C₂H₅ONa получен 1,2-ди-(*n*-метилфенокси)-этан (I), выход 33%, т. пл. 134,5—135,5° (из сп.-ацетона). I реагирует с *N*-бромсукцинимидом в кипящем CCl₄ в присутствии небольшого кол-ва перекиси бечзоила с образованием 1,2-ди-(*n*-бромметилфенокси)-этана (II), выход 89%, т. пл. 182—183° (из бзл.). II кипятят 4 часа с (CH₃)₃N в абс. спирте, выпадает *n*-(CH₃)₃N+CH₂C₆H₄OSCH₂CH₂OC₆H₄CH₂N+(CH₃)₃ · 2Br⁻, выход 68%, т. пл. 253—256° (из сп.). Ли Чуан-лянь

77588. Модифицированная реакция Лейкарта. II. Хорин, Сакаи (A modified Leuckart reaction. II. Horii Zen-ichi, Sakai Tatsuo), Pharmac. Bull., 1955, 3, 159 (англ.)

Соединения, содержащие СО-группу, НСООН (I) и СО(NHCH₃)₂ (II), взятые в мол. отношениях 1:4:2, нагревали 2 часа при 110—120°, затем 4 часа при 180—190°, охлаждали, гидролизовали 15%-ной HCl, экстрагировали C₆H₆, водн. слой подщелачивали и экстрагировали C₆H₆ полученные соединения, содержащие CH₃NH-группу. Из 9,1 г (C₆H₅)₂CO, 11,5 г 85%-ной I и 8,8 г II получено 4,5 г (C₆H₅)₂CHNHCH₃, т. кип. 116—118°/2 мм; хлоргидрат, т. пл. 238°. Chem. Abstr., 1956, 50, № 15, 10688e. А. Meyer

77589. Модифицированная реакция Лейкарта. III. Перегруппировка при реакции Лейкарта. Хорин, Сакаи, Тамура (A modified leuckart reaction. III. Rearrangement in the leuckart reaction. Horii Zen-ichi, Sakai Tatsuo, Tamura Yasumitsu), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 2, 132—135 (англ.)

В развитие прежней работы (см. пред. реф.), показывающей возможность замены в р-ции Лейкарта (P.I) HCONH₂ или HCONHCH₃ на смесь НСООН (I) с СО(NH₂)₂ или соответственно с СО(NHCH₃)₂, проведены аналогичные р-ции для СО(NHCH₂C₆H₅)₂ (II) и СО(NHC₄H₉-*n*)₂ (III). При взаимодействии (C₆H₅)₂CO (IV) с I и (C₆H₅NH)₂CO (V) вместо *N*-бензгидриланилина (VI) получена смесь *o*- (VII) и *n*-аминотрифенилметана (VIII). Тот же результат получен при нормальной P.I с IV. I производит перегруппировку VI, образуя 2,4-добензилгидрилформанилид (IX). Взаимодействием кетонов с II (или III) и I синтезированы вторичные амины (приведены кетон, II или III, выход амина в %, т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C хлоргидрата): C₆H₅COCH₃, II, C₆H₅CH(NHC₂H₅)CH₃, 47, 60/3, 199; C₆H₅COCH₃, III, C₆H₅CH(NHC₄H₉)CH₃, 40, 72—74/4, 153; IV, II, C₆H₅CH(NHC₂H₅)C₆H₅, 35, 160/15, 245; C₆H₅CHO, III, C₆H₅CH₂NHC₄H₉, < 10, 80/3, 240. Смесь 6,1 г IV, 11,5 г V и 30 мл 80%-ной I нагревают 2 часа при 108—109°, 1,5 часа при 190° и 3 часа 190—200°, после гидролиза 15%-ной HCl получают смесь VII и VIII, выход 44%, т. кип. 185—187°/2 мм, которую разделяли хроматографированием на Al₂O₃ (р-ритель легкий бензин, вымывание легким бензином и эф.). Из первого элюата получено 1,7 г VII, т. пл. 127—127,5° (из сп.). Из третьего (эфир) элюата выделено 1,2 г VIII, т. пл. 84—84,5° (из петр. эф.). При обычной P.I из 9,1 г IV, 20,3 г C₆H₅NHCHO (X) и 10 мл 80%-ной I получена с выходом 26% смесь VII с VIII. То же образуется из VI, X и I (2 часа 114° и 1 час 180°). Нагревание 2,5 часа при 135° (т-ра бани) VII с 98,5%-ной I дает *N*-формил-VII (XI), т. пл. 135—136° (из этилацетата-петр. эф.). Аналогично синтезирован *N*-формил-VIII (XII), т. пл. 112—114°. В тех же условиях VI с 98,5%-ной I образовал IX, т. пл. 160—160,5° (из этилацетата-бзл.). Приведены УФ-спектры VII, VIII, XI и XII. А. Кост

77590. Новое в синтезе анальгетиков. Краббе (Progrès récents dans la synthèse d'analgésiques. Crabbé Pierre), Ingr. chimiste, 1957, 39, № 208, 83—89 (франц.)

Обзор соединений общей ф-лы (C₆H₅)₂C(R)CH₂CH₂NR'R² (I). При R = COC₂H₅, SO₂C₂H₅, C(NH)₂C₂H₅ или COOC₂H₅ I являются анальгетиками; при R = CONH₂, NH₂, CN или OH в-ва оказывают более парасимпатиколитич. действие. Наличие в качестве NR'R² N(CH₃)₂, NC₄H₉O, NC₅H₁₀ или NC₄H₉ усиливает анальгетич. действие. Очень активными анальгетиками являются I при R = COR³R⁴. Отмечается чрезвычайно сильная анальгетич. активность препарата Р 875 — оптически активного пирролидида 2,2-дифенил-3-метил-4-морфолинилмасляной к-ты (II), [α]_D²⁰ + 25°. Активность II в 60—100 раз превосходит активность меперидина, в 10—40 раз морфина и в 5—20 раз героина при слабой токсичности. Библ. 5 назв. В. Скородумов

77591. Амфенон. Сообщение 2. Бенце, Барский, Аллен, Шлиттер (Amphenone. 2. Mitteilung. Bencze W. L., Barsky L. I., Allen M. J., Schlittler E.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 3, 882—885 (нем.; рез. англ.)

Для испытания адренокортикоидной активности синтезирован *n*-RC₆H₄COC(CH₃)₂C₆H₄R'-*n* (I) (где а R = R' = NH₂; б R = Br, R' = H; в R = NH₂, R' = H; г R = NO₂, R' = H; д R = R' = NO₂; е R = R' = Cl; ж R = Br, R' = Cl; з R = Cl, R' = H; и R = H, R' = NO₂; к R = H, R' = NH₂; л R = Cl, R' = NO₂; м R = Cl, R' = NH₂; н R = Br, R' = NO₂). Из полученных соеди-

нений Ia, Ib и Ic представляют особый интерес. К $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ (из 61 г $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, 6,2 г Mg в 150 мл эфира при $\sim 20^\circ$) прибавляют 47,5 г безводн. CdCl_2 , кипятят 1,5 часа, добавляют 100 мл C_6H_6 , отгоняют большую часть эфира, кипятят 15 мин., понемногу прибавляют 41,2 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COCl}$ в 150 мл C_6H_6 , кипятят 2 часа, выливают на лед, подкисляют разб. HCl до просветления водн. слоя, водн. слой извлекают этилацетатом, полученный продукт промывают спиртом при 0° и получают Ib, выход 61%, т. пл. $73-74^\circ$ (из водн. сп.). Аналогично получают Ic, выход 57%, т. пл. $70-71^\circ$; Ij, выход 45%, т. пл. $99-100^\circ$, и Iz, выход 52%, т. пл. $49-50^\circ$. 30 г Ib, 3,6 г Cu_2I_2 и 3,6 Cu в 500 мл конц. NH_4OH встряхивают в бомбе из нержавеющей стали 10 час. при $170-180^\circ$, упаривают в вакууме и извлекают этилацетатом, получают Iv, выход 96%, т. пл. $107-108^\circ$ (из водн. сп.), т. кип. $140-160^\circ/0,1$ мм. К смеси 7 мл 90%-ной H_2O_2 и 120 мл CH_2Cl_2 при $t\text{-ре} < 15^\circ$ прибавляют 40 мл $(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$, затем понемногу прибавляют 15 г Iv в 50 мл CH_2Cl_2 (примесь смеси вскипает), кипятят еще 60 мин., разбавляют CH_2Cl_2 , промывают водой, затем небольшими порциями 1 н. Na_2CO_3 до pH 7-8, доводят все промывные воды до pH 7-8 и извлекают этилацетатом, получают Ig, выход 53%, т. пл. $58-59^\circ$ (из бэл.-пентана, разб. сп.), т. кип. $160^\circ/0,05$ мм. К $p\text{-ру}$ 5,35 г Ig в 15 мл $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ при $t\text{-ре} < 0^\circ$ прибавляют $p\text{-н}$ 10 мл 90%-ной HNO_3 в 20 мл $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, оставляют на 5 час. при 0° и получают Id, выход 83%, т. пл. $196-198^\circ$ (из диоксана-сп.). Аналогично получают Iи, выход 70%, т. пл. 102° ; Iл, выход 67%, т. пл. 145° , и Iн, выход 52%, т. пл. 153° . 5,2 г Id в 50 мл диоксана гидрируют над 1 г 10%-ного Pd/C, получают Ia, выход 93%, т. пл. $159-161^\circ$ (из этилацетата-пентана, разб. сп.); тартрат, т. пл. $141-143^\circ$. Аналогично получают Ik, выход 71%, т. пл. $71-72^\circ$, и Im, выход 43%, т. пл. $98-99^\circ$. Из Ia по Зандмейеру получен Ie. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 71587. В. Беликов

77592. Формилирование аминов. Хафман (Formylation of amines. Huffman C. W.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 5, 727-729 (англ.)

Действием смешанного ангидрида уксусной и муравьиной к-т (I) на соответствующие амины получены их формильные производные (приведены название, выход в %, т. пл. в $^\circ\text{C}$): 2-хиноксалиноформамид (II), 91, 192,5-194 (разл.; из бэл., затем этилацетата); 3,4'-дихлорформанид (III), 96, 110-112 (из бэл., затем CCl_4); 2-тиазолилформамид, 64, 156-161 (из бэл.); 2-(5-нитротиазолил)-формамид, 84, 192-194 (из этилацетата); 2-бензимидазолилформамид, 83, 260,2-260,8 (из диметилформамида); 2-бензотиазолилформамид, 94, 254,2-256,2 (разл.; из этилацетата). 20,4 мл $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ и 8,6 мл 98%-ной HCOOH нагревают 2 часа при $50-60^\circ$, охлаждают до 27° , добавляют за 15 мин. 0,1 моля 2-аминохиноксалина при $t\text{-ре}$ ниже 39° , охлаждают до 30° , прибавляют 50 мл эфира, перемешивают 60 час. при 20° , отфильтровывают II и промывают эфиром. I, полученный из 40,8 мл $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ и 17,2 мл 98%-ной HCOOH , охлаждают до 12° , добавляют 0,2 моля 3,4-дихлоранилина при $t\text{-ре}$ не выше 40° , выдерживают 5 час. при 35° , прибавляют 100 мл эфира, на следующий день обрабатывают водой (2×100 мл), из эфирного $p\text{-ра}$ выделяют III. А. Ф.

77593. Изучение контрастных средств. Скалья (Contributo allo studio dei mezzi di contrasto. Scaglia A.), Boll. chim. farm., 1958, 97, № 4, 195-196 (итал.; рез. англ.)

Получено новое в-во для холецистографии — $2,4,6\text{-J}_3\text{-3-NH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (I). К 19,35 г $3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH}$ и 46 г NaOH в 700 мл воды при $30-48^\circ$ за 3 часа прибавляют 20 г сплава Реня, размешивают еще 15 мин., оставляют на 12-18 час., фильтрат ней-

трализуют 150 мл конц. HCl , прибавляют 250 мл конц. HCl , нагревают до 60° , прибавляют 50 г JCl , размешивают 1 мин., разбавляют равным объемом воды, нагревают при $80-90^\circ$ — 1 час, по охлаждении получают 89% I, который очищают переводом в Na-соль в присутствии 0,2% гидросульфита. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 10500. В. Скородумов

77594. Стереохимические исследования. III. Основания Шиффа из оптически активного α -фенилэтиламина. Терентьев А. П., Потапов В. М., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 5, 1161-1166

Из (+)-(I) и (-)- α -фенилэтиламина (II) получен ряд оснований Шиффа (ОШ) общей ф-лы $4\text{-R-2-R'-C}_6\text{H}_3\text{-CH=NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (III), а также из I с фурфуролом и из II с $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CHCHO}$ (IV) и (V) соответственно. Отмечаются значительные расхождения между найденными и вычисленными значениями M_R . В отличие от данных для ОШ из α -(β -нафтол)-бензиламина (Betti M., Trans. Far. Soc., 1930, 26, 337), знак вращения полученных ОШ обратен знаку вращения исходного амина, а также не видно зависимости вращения от электроотрицательности R: в случае любого заместителя мол. вращение (МВ) III больше, чем для II, $R = R' = \text{H}$ (IIIa). Обсуждается вопрос о возможности влияния поворотной изомерии на величину МВ. Смесь эквимольных кол-в альдегида и I (или II), как таковую, или в p -рителе (C_6H_6 , CH_3OH) слегка нагревают, кипятят или оставляют на некоторое время, выделяют III (приводятся I или II, R, R', выход в %, т. кип. в $^\circ\text{C/мм}$ или т. пл. в $^\circ\text{C}$, n_D^{20} , d_4^{20} , МВ в градусах в бэл., CH_3OH , ацетоне, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$): II; AsO_3H_2 , Н, 96, 79, —, —, —83, —, —, $[\alpha]_D^{20} + 39,7^\circ$ (0,7% NaOH); I, Н, Н, 92, 161-163/9, 1,5888, 1,025, —168, —160, —188, —154; I, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, Н, 88, 194-196/7, т. пл. 22°, 1,5621, 0,9825, —184, —146, —184, —164; II, CH_3 , Н, 94, 91-93, —, —, —234, —179, —229, —189; I, CH_3O , Н, 58, 198/6, 1,5973, 1,0635, —248, —219, —263, —220; II, NO_2 , Н, —, —, (неочищ. масло), —, —, —271, —223, —254, —221; II, Cl, Н, 93, 76, —, —, —258, —190, —200, —182; II, Br, Н, 78, 89-90, —, —, —270, —235, —271, —217; II, NH_2 , Н, 81, 95-97, —, —, —314, —330, —390, —294; I, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{-3,4}$, Н, 87, 198-200/4, 1,5940, 1,1495, —375, —327, —371, —336; I, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$, Н, 74, 84, —, —, —460, —463, —457, —436; I, Н, CH_3O , 62, 178-181/4, т. пл. 101° , 1,5894, 1,0573, +85, +74, +16, +17; II, Н, OH, 84, 76, —, —, —402, —433, —330, —341; I, Н, NO_2 , 83, 168-169/2, 1,5970, 1,1651, +227, +129, +59, +106; те же показатели (но без R, R') приводятся для IV: I, 85, 151-154/9, 1,5788, 1,0681, —132, —200, —216, —168; и для V: II, —, 22, —, — (неочищ.), —23, +13, —38, +6. К 21,2 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ постепенно прибавляют 24,2 г $dl\text{-}\alpha$ -фенилэтиламина в 60 мл C_6H_6 , кипятят 1 час, $p\text{-ритель}$ удаляют в вакууме, получают $rac\text{-IIIa}$, выход 65%, т. кип. $161-163/9$, n_D^{20} 1,5888, d_4^{20} 1,025. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 68681. В. Скородумов

77595. Ароматические диазо- и азосоединения. XXIV. Окисление азокрасителей до диазосоединений. Поскочил Я., Аллан З. И. Collect. slovensk. chem. commun., 1958, 23, № 4, 720-724 (русс.; рез. нем.) См. РЖХим, 1958, 11348.

77596. Ароматические диазо- и азосоединения. XXV. Изучение синтеза полиазового прямого синего. Аллан, Подстата (Aromatische Diazo- und Azo-Verbindungen. XXV. Untersuchung der Darstellung des direktziehenden blauen Polyazofarbstoffs «Siriuslicht Blau G». Allan Z. J., Podstata J.), Collect. slovensk. chem. commun., 1958, 23, № 4, 725-733 (нем.; рез. русск.) См. РЖХим, 1958, 46737.

77597. Химиотерапевтические исследования Schistosomiasis. III. Бис-(n -аминофенокси)-тиаалканы.

Хуан Чжи-хэн, Цзи Жу-юань (Huang Chih-heng, Kwei Zu-yu-ong. Хаусюэ сюэбао, Acta chim. Sinica, 1957, 23, № 5, 367—376 (кит.; рез. англ.); Чжунго кэсюэ, Scientia sinica, 1958, 7, № 4, 424—432 (англ.))

При поисках средств, активных против шистозомиазиса, синтезированы $[4-R_2NC_6H_4O(CH_2)_2]_2S$ (I), где $R = HOCH_2CH_2$ (Ia) или H (Iб), $[4-RR'NC_6H_4O(CH_2)_2]_2S$ (II), где $R = R' = HOCH_2CH_2$, $n = m = 2$ (IIa), $R = R' = H$, $n = m = 2$ (IIб), $R = R' = H$, $n = 2$, $m = 1$, $R = R' = H$, $n = 3$, $m = 1$ (IIв), $R = R' = H$, $n = 3$, $m = 2$ (IIг) или $R = NaO_3SCH_2$, $R' = H$, $n = 3$, $m = 2$, $[4-RC_6H_4O(CH_2)_2]_2S$ (III) и $[4-RC_6H_4O(CH_2)_2]_2S(CH_2)_m$ (IV). Разработан метод получения ранее неизвестных $4-RC_6H_4O(CH_2)_2SH$ (V) взаимодействием CH_3COONH_4 с $4-RC_6H_4OCH_2CH_2Br$ или $4-RC_6H_4OCH_2CH_2CH_2Br$ с последующим гидролизом образующихся $4-RC_6H_4O(CH_2)_2SCOCH_3$ (VI). Р-цией $(HOCH_2CH_2)_2NC_6H_4OH$ и соответствующего α,ω -дихлортиаалкана получают Ia (выход 49%, т. пл. 122,5—123,5°) и IIa, выход 49%, т. пл. 131—132°. Аналогично синтезируют III, $R = CH_3CONH$ (выход 64%, т. пл. 175—176,5°), IV, $R = CH_3CONH$, $n = 2$, $m = 1$ (IVa) (выход 16%, т. пл. 203—205°), и IV, $R = CH_3CONH$, $n = 3$, $m = 2$, выход 70%, т. пл. 156—158°. При гидролитич. отщеплении CH_3CO -группы в III и IV встретились особенности: конц. HCl разрывает C—O—C-связь; разб. HCl гидролизует CH_3CONH -группу, приводя к аминосоединению, но с плохим выходом; CH_3ONa вообще не вызывает гидролиза. Далее синтезированы III, $R = C_6H_5CH=N$ (IIIa) (т. пл. 111—112°) и IV, $R = C_6H_5CH=N$, $n = m = 2$ (IVб), выход 92%, т. пл. 119—121°. Гидролизом IIIa и IVб в мягких условиях получены Iб (выход дихлоргидрата (ДХГ) 47%, т. пл. 235—235,5°, основание, т. пл. 90—91°) и IIб (выход ДХГ 80%, т. пл. 235,5°); V, $R = NO_2$, $n = 2$ (Va) (т. пл. 44—46°), и V, $R = CH_3CONH$, $n = 2$, реагируют с CH_2J_2 с образованием очень небольших кол-в IV, $R = NO_2$, $n = 2$, $m = 1$ (т. пл. 102—103°), и IVa соответственно. Взаимодействием V, $R = NO_2$, $n = 3$, с CH_2J_2 или $C_2H_4Br_2$ легко получаются IV, $R = NO_2$, $n = 3$, $m = 1$ (выход 92%, т. пл. 74—75°) и IV, $R = NO_2$, $n = 3$, $m = 2$ (выход 74%, т. пл. 96,5—98°), которые при восстановлении Na_2S превращаются в IIв (выход 58%, т. пл. 67,5—68,5°; ДХГ, т. пл. 217—221°) и IIг (выход 70%, т. пл. 96,5—98,5°; ДХГ, т. пл. 187°) соответственно. Для VI приводятся R, n, выход в %, т. пл. в °C: CH_3CONH , 2, 78, 128—129; NO_2 , 2 (VIa), —, 92—93; CH_3CONH , 3 (VIб), 77, 107,5—108,5; NO_2 , 3, 80, 66,5—68. При гидролизе VIa, б получают 80% Va (т. пл. 44—46°) и 63% V, $R = CH_3CONH$, $n = 3$, т. пл. 124—127° соответственно. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 64553. В. Скородумов

77598. Химотерапевтические исследования *Shistosomiasis*. IV. Некоторые ариловые эфиры димеркаптопропанола и их сурьмяные меркаптиты. Се Юй-юань, Чжу Ин-ци, Хуан Чжи-хэн, Ян Син-чжун, Чжоу Ци-тин, Цзи Жу-юнь (Hsieh Yu-yuan, Chue Ying-chi, Huang Chih-heng, Yang In-tson, Chow Chi-ting, Kwei Zu-yu-ong). Хаусюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 6, 447—454 (кит.; рез. англ.)

При поисках новых средств против шистозомиазиса получен ряд $HSCH_2CH(SH)CH_2OC_6H_4R-4$ (I), $CH_2SC(CH_3)_2SCHCH_2OC_6H_4R-4$ (II) и циклич. сурьмяных меркаптитов $CH_2SSbXSCHCH_2C_6H_4R-4$ (III). Действием Br_2 на $CH_2=CHCH_2OC_6H_4R-4$ (IV), где $R = CH_3$ (IVa), Br , $COOH$, NO_2 или SO_2NH_2 (IVб) (т. пл. 132—133°), получают $CH_2BrCHBrCH_2OC_6H_4R$ (V), где $R = CH_3$ (Va), Br (Vб), $COOH$ (Vв), NO_2 (Vг) или SO_2NH_2 (Vд), т. пл.

106—107°. Гидролиз IVa и Va действием HJ приводит к $4-HOC_6H_4CH_3$. IVб не изменяется под действием Zn-пыли и KOH в CH_3OH , в то время как Vд превращается в $CH_2=CHCH_2OC_6H_4SO_2NH_2$, т. пл. 129—131°. Этими р-циями доказывается нахождение Br в цепи, но не в ядре. Vг восстанавливается $SnCl_2$ до V, $R = NH_2$ (Ve); хлоргидрат (ХГ), т. пл. 185°; пикрат, т. пл. 153—154°. При действии KSH на Va, Vб и Ve получаются I, $R = CH_3$ (Ia) (т. кип. 130—131°/0,3 мм), Br (Iб) и NH_2 (Iв) (Iв·0,5(COOH)₂, т. пл. 145—146°). Конденсацией Ia, б. в с ацетоном получают II, $R = CH_3$ (т. пл. 65—66°), Br (т. пл. 69—70°) и NH_2 соответственно. Vв не реагирует в водн. р-ре с KHS на холоду; при нагревании расщепляется эфирная связь и образуются $4-HOC_6H_4COOH$ и $HSCH_2CH(SH)CH_2OH$. Однако при действии KHS в CH_3OH из Vв получается I, $R = COOH$ (Iг). В аналогичных условиях не наблюдается разрыва эфирной связи в случае Vг и Vд. Действием $SbCl_3$ на Ia, б. в. г. получают III, $R = CH_3$, X = Cl (IIIa), т. пл. 90—92°, III, $R = Br$, X = Cl (IIIб), т. пл. 120—122°, III, $R = NH_2$, X = Cl (IIIв); ХГ, т. пл. 96, и III, $R = COOH$, X = Cl (IIIг); гидролизом IIIa, б. в. г. превращают в соответствующие III, X = OH, $R = CH_3$, т. пл. 94—97°, $R = Br$, т. пл. 85°, и $R = COOH$, т. пл. 172—175°.

В. Скородумов
77599. Исследование некоторых веществ гипогликемического действия. Мадония (Ricerche su alcune sostanze ad azione ipoglicemizzante. Madonia P., Farmaco. Ed. scient., 1958, 13, № 2, 117—120 (итал.; рез. англ.))

Для испытаний на гипогликемическую активность получены $n-HSC_6H_4SO_2NHCONHC_6H_5$ (I) и $(-SC_6H_4SO_2NHCONHC_6H_5)_2$ (II). 8 г $n-H_2NC_6H_4SO_2NHCONHC_6H_5$ (III) в 10 мл конц. HCl и 30 мл воды диазотируют, диазораствор выливают в р-р 10 г $CuSO_4$ в 40 мл горячей воды, добавляют 15 г KCNS в 20 мл воды, нагревают на водяной бане 15 мин., извлекают эфиром, эфирный р-р упаривают досуха, остаток извлекают C_6H_6 , получают родановое производное, т. пл. 144—145° (из водн. сп.). Последнее при перемешивании (несколько минут) с 2 н. спирт. КОН дает II, т. пл. 207° (из водн. сп.). Р-р диазониевой соли, приготовленный из III, нейтрализуют разб. КОН и затем выливают в разб. р-р рассчитанного кол-ва K_2S , нагревают несколько минут на водяной бане, выпавший осадок очищают растворением в щелочи и последующим высиживанием к-той, получают II, К 2 г II в 100 мл воды последовательно добавляют 10 мл спирта, 10 г NH_4Cl и 5 г Zn, нагревают 3 часа на водяной бане, фильтрат подкисляют разб. H_2SO_4 , из выпавшего осадка эфиром извлекают I, т. пл. 135° (из бэл. и петр. эф.). На воздухе I вновь превращается в II.

С. Завьялов
77600. Синтез 1,5-бис-(*n*-метилмеркаптофенокси)-пентана. Хуан Чжи-хэн, Цзи Жу-юнь. Кэсюэ тунбао, Научн. вестн. Scientia, 1957, № 12, 371 (кит.) Синтезирован 1,5-бис-(*n*-метилмеркаптофенокси)пентан (I), возможное средство против шистозоматоза. Из *n*-метилмеркаптофенола, 1,5-дибромпентана, CH_3ONa (кипчение в CH_3OH 4 часа) получен I, выход 71%, т. пл. 51—53° (из сп.). I (в CH_3COOH) окисляют $KMnO_4$ в дисульфон, выход 42%, т. пл. 170—172° (из сп.). Ли

77601. Синтез и биологические свойства нескольких новых ароматических производных тиомочевин. Беднаж (Synteza i własności biologiczne kilku nowych aromatycznych pochodnych tiomocznika. Bednarczyk Kazimierz, Dissert. pharmat. PAN, 1958, 10, № 1, 1—6 (польск.; рез. русск., англ.))

При нагревании 0,002 моля ароматич. амина с 0,002 моля *n*-нитробензоилизотиоцианата (100°, 5 мин.) получают следующие ароматич. производные *n*-нитробензоилизотиомочевины, $n-O_2NC_6H_4CONHCSNHR$ [перечислены

R, выход в %, т. пл. в °C (р-ритель): $C_6H_4CH_3$ -n, 82, 162—163 (сп.); $C_6H_4OCH_3$ -n, 78,5, 155—156 (CH_3OH , сп., ацетон); $C_6H_4OC_2H_5$ -n, 85, 167—168 (бзл.); $C_6H_4N(CH_3)_2$ -n, 80,2, 209—210 (ацетон); C_6H_4Cl -n (I), 83, 178—180 (CH_3OH , сп., ацетон); C_6H_4Br -n (II), 79,9, 189—190 (CH_3OH , сп., ацетон); C_6H_4J -n, (III), 84,6, 209—210 (CH_3OH , сп.); пиридил-2 (IV), 72,3, 226—227 (CH_3OH , сп.); тиазолил-2 (V), 73,5, 273—274 (разл. при 285°; сп., бзл.); изоникотиниламидо (VI), 69,4, не плавится до 300° (ацетон). Все в-ва проявляют небольшую активность против *Mycobacterium BCG*, *phlei*, *smegmæ*, *Staphylococcus aureus*, *E. coli* и сенной палочки (полная задержка роста при 100—200 μ/ml). Соединения I—VI вызывают полное прекращение роста туберкулезных палочек при 10 μ/ml .

В. Руденко
77602. Ацилизотиоцианаты. Часть II. Реакции ароилизотиоцианатов с аминами и аминокислотами в водном растворе. Элмор, Огл (Acyl isothiocyanates. Part II. Reactions of aroyl isothiocyanates with amines and amino-acids in aqueous solution. Elmore D. T., Ogle J. R.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1141—1145 (англ.)

В продолжение ранее начатой работы (см. часть I, РЖХим, 1957, 44461) изучается гидролиз (ГД) C_6H_5CONCS (I) и р-ция I с аминами (AM) и аминокислотами (AK) в щел. среде. Характер ГД I зависит от pH; в воде, по-видимому, через $C_6H_5CONHSON$ (II), образуется $C_6H_5CONH_2$ (III). Вероятно, за счет нуклеофильной атаки I анионом II образуется промежуточное $C_6H_5CONHSCOC_6H_5$, которое отщепляет COS, превращаясь в $(C_6H_5CO)_2NH$ (IV); действием $2OH^-$ I гидролизует до C_6H_5COOH (V). Выход III и IV тем ниже, чем выше pH. При действии I на амины (AM), аминокислоты (AK) и пептиды протекают одновременно р-ции замещения и присоединения с образованием смесей N-бензоил-(БЗ) и N-бензоилтиокарбамоил-производных (БТК) указанных в-в с суммарным выходом более 70%; при этом, несомненно, протекает также и ГД. Исключением являются р-ции между I и CH_3NH_2 (VI), $NH_2(CH_2)_3COOH$, $NH_2(CH_2)_5COOH$ (VII) или 1-аминоциклопексанкарбоновой к-ты (VIII), где высокое значение pK_a , по-видимому, содействует протеканию ГД. Для успешного прохождения нуклеофильного замещения при р-ции I с AM благоприятствуют высокая полярность р-рителя и применение AM с высокой pK_a : при взаимодействии I и $C_6H_{11}NH_2$ (IX) в C_6H_6 $C_6H_{11}NHCOC_6H_5$ (X) вовсе не образуется, тогда как в водн. диоксане при pH 8,5 выход X достигает 21%. В водн. диоксане такие слабые основания, как $2-NH_2C_6H_4COOH$ (XI), $4-NH_2C_6H_4COOH$ (XII) и $C_6H_5NHCH_2COOH$ (XIII) реагируют, исключительно, присоединяя I. Соседство NH_2 - и COO -групп благоприятствует ацилированию: α -AK, за исключением VIII, в водн. диоксане при pH 8,5 не дают БТК; в то время как из VII получается немного этого произ-

водного. При действии I на VIII образуется $CH_2CH_2CH_2C(COOH)NHCNSNHCOC_6H_5$. Ароилизотиоцианаты с тяжелыми заместителями в орто-положении, напр., $2,4,6-Br_3C_6H_2CONCS$, реагируют с глицином (XIV) или глицилглицином (XV) в водн. CH_3CN (XVI) в щел. среде, давая соответствующие БТК с выходом ~80%. Наличие ацилизотиоцианатов в р-ре определяют выделением продуктов присоединения с $C_6H_5NH_2$ или IX. $56,5$ г C_6H_5COCl (XVII) и 45 г $KNCS$ в 200 мл абс. ацетона кипятят 1 час, к охлажд. фильтрату прибавляют 300 мл C_6H_6 , через 1 час фильтруют, выделяют 30—40 г I, т. кип. $58-62^\circ/0,03$ мм. Р-цией $0,81$ г I и $0,5$ г IX в 10 мл C_6H_6 получают $1,02$ г $C_6H_5CONHCSNHC_6H_5$, т. пл. $71-72^\circ$ (из сп.). Аналогично синтезируют $C_6H_5CONHCSNHC_6H_5$, выход 68%, т. пл. $51-52^\circ$ (из

птр. эф.). Действием XVII на $C_4H_9NH_2$ в 2 н. Na_2CO_3 получают $C_6H_5CONHSC_4H_9$, т. пл. $39,5-40,5^\circ$ (из C_6H_{12} -птр. эф. или из этилацетата-птр. эф.). 0,01 моля АК или AM и 0,01—0,011 моля I вводят в р-цию в 50%-ном водн. диоксане при желаемом pH; после подкисления HCl до pH 1 из р-ра выпариванием выделяют продукт р-ции (приводятся исходное в-во, pH, кол-во NaOH в молях на моль АК или AM, выход БЗ в %, т. пл. в °C, выход БТК в %, т. пл. в °C): XIV, 8,5, 2,23, 84, 186,5—187,0, —; V, 8,5, 1,79, 9, 79, 5, 149—150 (из водн. сп.); α -аланин, 8,5, 1,63, 90, 162,5—163, 0, —; β -аланин, 9,5, 1,69, 78, 132—132,5, 0, —; VI, 8,5, 1,6, 17, 88,5—89, 0, —; VII, 8,5, 1,65, 49, 80—81 (из водн. сп.), 5, 127,5—128 (из водн. сп.); норлейцин, 8,5, 1,57, 73, 132—133, 0, —; XV, 7, 1,64, 76, 204,5—206,7, 221 (разл.); XII, 8,5, 0,07, 0, —, 100, 226—227 (разл.); XI, 8,5, 0,1, 0, —, ~100, 160—161; XIII, 8,5, 0,23, 0, —, ~100, 168,5—169; X, 8,5, 1,03, 0, —, 25, 194—194,5 (из водн. сп.); X, 8,5, 0,65, 21, 147—148, 53, 71—72. При р-ции IX с I в C_6H_6 получают только 76% БТК IX, $0,36$ г $2,4,6-Br_3C_6H_2COCl$ и $0,11$ г $hNCS$ в 5 мл XVI кипятят 30 мин., к фильтрату и промывному XVI прибавляют $0,1$ г IX, через 2 часа р-ритель удаляют в вакууме, остаток извлекают горячим этилацетатом, выпариванием экстракта получают $0,36$ г $2,4,6-Br_3C_6H_2CONHCSNHC_6H_5$, т. пл. $250-263^\circ$, затвердевает и вновь плавится при 280° (разл.); из этилацетата-бзл. 1:9). Аналогично получают $2,4,6-Br_3C_6H_2CONHCSNHC_6H_5$, т. пл. $213,5-214,5^\circ$ (из водн. ацетона). К р-ру $0,01$ моля $2,4,6-Br_3C_6H_2CONCS$ в 40 мл XVI, полученному, как описано выше, прибавляют $0,005$ моля XIV в 20 мл воды и 20 мл XVI при pH 8,5, подкисляют, испаряют до небольшого объема, встряхивают с насыщ. $NaHCO_3$ и этилацетатом, из водн. р-ра подкислением выделяют $1,9$ г $2,4,6-Br_3C_6H_2CONHCSNHC_6H_5 \cdot 0,5C_2H_5OH$, т. пл. $228-230^\circ$. Аналогично из XV при pH 7 получают $2,4,6-Br_3C_6H_2CONHCSNHC_6H_5 \cdot 2CONHCH_2COOH$, т. пл. $214,5-215,5^\circ$ (из сп.).

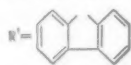
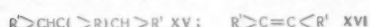
В. Скородумов

77603. К получению 4-амино-4'-хлоретилбен-2,2'-ди-сульфокислоты. Пиркл, Добаш (Bemerkungen zur Herstellung von 4-Amino-4'-chlorstilben-2,2'-Disulfonsäure. Pirkel J., Dobáš J.), Collect. czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 1, 152—154 (нем.; рез. русск.) См. РЖХим, 1958, 57432.

77604. Изучение производных флуорена. IX. О трибифениленпропионатах, содержащих атом брома в положении 3 ядра флуорена. Судзукки, Кадзигаэси, Сано (Suzuki Kazuo, Kajigaeshi Shoji, Sano Makoto), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1958, 16, № 2, 82—87 (японск.; рез. англ.)

Кипячением $1,5$ г 2-(4'-бромбензоил)-бензойной к-ты (I) с 2 мл $SOCl_2$ с последующим удалением избытка $SOCl_2$ и добавлением 10 мл конц. NH_4OH получают 2-(4'-бромбензоил)-бензамид (II), выход 80%, т. пл. $213-215^\circ$; кипячение II с водн. р-ром NaOH вновь дает I, выход 67%. 3 г II обрабатывают 3%-ным $KClO$ и KOH и после перегруппировки Гофмана получают 2-(4'-бромбензоил)-анилин (III), выход 73%, т. пл. $106-107^\circ$; хлоргидрат, т. пл. $172-174^\circ$. 11 г сульфата III диазотируют и нагревают с р-ром NaOH (Miller H. F., J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 2444), получают 3-бромфлуоренон (IV), выход 68%, т. пл. $161-162^\circ$ (из сп.), и 2-окси-4'-бромбензофенон (V), выход 28%, т. пл. 98° ; ацетильное производное (V), выход 69,5%, т. пл. $83-84^\circ$ (из сп.). $10,4$ г IV, 300 мл спирта, 30 г порошка Zn и 30 мл конц. NH_4OH кипятят 2 часа, фильтруют, получают 3-бромфлуоренол V, выход 94%, т. пл. $171-172^\circ$ (из сп.); ацетильное производное (VI), выход 80%, т. пл. $72-73^\circ$. Восстановление IV по описанному методу (РЖХим, 1956, 75010) дало смесь

3-бромфлуорена (VII) и VI. 1,3 г VI кипятят 90 мин. с 20 мл CH_3COOH и 2 мл 47%-ной HBr , получают 3,9-дибромфлуорен (VIII), выход 93%, т. пл. 134—135° (из CH_3COOH). Аналогично при кипячении с HCl (к-та) в присутствии Na_2SO_4 получен 3-бром-9-хлорфлуорен, выход 46,7%, т. пл. 122° (из сп.). 13 г IV, 70 г PCl_5 нагревают 15 мин. при 180° и разлагают ледяной водой, получают 3-бром-9,9-дихлорфлуорен (IX), выход 63%, т. пл. 138—140° (из безводн. сп.). Кипятят 40 час. 10 г IX и 26 г порошка Cu в 300 мл ксилола, получают 3,3'-дибром-бис-бифениленэтилен (X), выход 52%, т. пл. 239—241° (из ацетона). К р-ру 3 г КОН в 30 мл CH_3OH при 5° медленно добавляют 1,3 г VIII в 30 мл ацетона, выдерживают при 5° 30 мин., получают X, выход 82%. 0,5 г X кипятят 6 час. с 2 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 60 мл CH_3COOH , получают 0,3 г IV, 0,25 г VII и 13 мл C_6H_6 кипятят 30 мин. с 1 г порошка Zn и 1 мл конц. NH_4OH , получают 3,3'-дибром-бис-дифениленэтан (XI), выход 40%, т. пл. 250—251° (разл.; из бзл.). К $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ (из 10 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, 1,5 г Mg) в 30 мл абс. эфира добавляют 3,5 г VIII в 20 мл C_6H_6 , кипятят 4 часа, получают XI, выход 30,6%. 2,4 г X и 2,5 г VII нагревают при 85—95° 18 час. с р-ром 0,3 г Na в 50 мл абс. спирта, получают 3,3',3'-трибромтрибифениленпропан (XII), выход 67%, т. пл. 275°, и 0,3 г 3,3'-дибром- α,β -бис-дифениленбутадиена (XIII), т. пл. 321—323° (из $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$). 2 г VII, 3 г КОН и 100 мл спирта нагревают в токе N_2 до появления красной окраски, через 40 час. получают XIII, выход 62%. Окисляют 0,2 г XIII $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в лед. CH_3COOH (нагревают 4 часа), получают 0,15 г IV; восстановление XIII в C_6H_6 порошком Zn и NH_4OH (кипчение 4 часа) привело к образованию 3,3'-дибром-бис-бифениленбутана, выход 50%, т. пл. 250—251° (разл.; из бзл.). Из 2,4 г X и 1,7 г флуорена аналогично XII получен 3,3'-дибромтрибифениленпропан (XIV), выход 53,1%, т. пл. 264—265° (разл.; из бзл.), из маточного р-ра выделено 0,2 г α,β -бис-бифениленбутадиена, т. пл. 372—374°, из VII с бис-дифениленэтиленом (XV) подобно XII получен 3'-бром-трис-бифениленпропан (XVI), выход 72%, т. пл. 242—244° (из бзл.-лигр., 1:1). При нагревании (250—285°) XII, XIV или XVI не дают изомерные соединения, в продуктах разложения XII обнаружены X, выход 12,8%, XI, выход 1,0%, неидент-



тифицированное коричневое в-во, выход 1,6%, т. пл. > 360°; в продуктах разложения XIV найдены следующие в-ва: X, выход 0,9% XI, выход 0,46%, XV, выход 0,9%, т. пл. 187° (из сп.). и коричневое в-во, выход 9,1%, т. пл. ~ 360°. Наконец, в продуктах разложения XVI найдены X, выход 1,35%, XV, выход 0,81%, большая часть XII, XIV и XVI возвращается неизменной. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 47924.

Л. Яновская

77605. Изучение производных флуорена. 10. Синтез 3-оксифлуоренкарбоновой-2 кислоты. Исикава, Окадзак, Хаяси (Ichikawa Nobuo, Okazaki Mitsuo, Hayashi Mosuke), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc., Organ. Synth. hem., Japan, 1958, 16, № 1, 34—38 (японск.; рез. англ.)

На основе флуорена синтезированы 3-оксифлуорен (I), 3-оксифлуоренкарбоновая-2 к-та (II) и 3-оксифлуоренонкарбоновая-2 к-та (III) по схеме: 2-аминофлуоренон (IV) → 2-ацетидафлуоренон (V) → 2-ацет-

амидо-3-нитрофлуоренон (VI) → 2-амино-3-нитрофлуоренон (VII) → 3-нитрофлуоренон (VIII) → 3-аминофлуоренон (IX) → 3-оксифлуоренон (X) → I → II; VII → 2-циан-3-нитрофлуоренон (XI) → 3-нитрофлуоренонкарбонная-2 к-та (XII) → 3-аминофлуоренонкарбонная-2 к-та (XIII) → III. Дан обзор синтезов I и II. 50 г IV (синтез см. сообщение 9, РЖХим, 1958, 43323) кипятят 5 час. в 250 мл лед. CH_3COOH , прибавляют 250 мл лед. CH_3COOH и охлаждают до 55°. К полученному р-ру V прибавляют (55—60°, 15 мин.) 50 мл HNO_3 (d 1,52) и размешивают 15 мин. при 65°, осадок промывают водой; выход VI 80%, т. пл. 244—245°. VI нагревают 1 час при ~ 100° с 300 мл конц. H_2SO_4 , охлаждают и диазотируют ONOSO_3H (из 17 г NaNO_2 в 100 мл конц. H_2SO_4 , 20° 4 часа), выливают на 1 кг льда, добавляют 1 л спирта и через 24 часа получают VIII, выход 79% (на IV), т. пл. 230—231° (из толуола и сп.). Кипятят 1 час с размешиванием 20 г неочищ. VIII с 90 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 300 мл воды, по охлаждении фильтруют и осадок дважды экстрагируют кипящей HCl (1:10) (220 и 110 мл). Кислый экстракт подщелачивают NH_4OH ; выход IX 73%, т. пл. 159—160° (из сп.). К р-ру 9 г IX в 90 мл лед. CH_3COOH добавляют ONOSO_3H (из 3 г NaNO_2) в 20 мл конц. H_2SO_4 при т-ре < 15°, через 24 часа (20°) выливают в 400 мл воды, р-р постепенно подогревают до 85° при интенсивном размешивании и выдерживают 2 часа при 85°; выход X 89%, т. пл. 227—228° (из сп.). 7 г X, 4 г NaOH и 12 мл 85%-ного гидразингидрата в 70 мл $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ кипятят 2,5 часа и затем кипятят без обратного холодильника (OX) до т. кип. 205°. Кипятят еще 2 часа с OX, выливают в ~ 250 мл воды и подкисляют конц. HCl ; общий выход очищ. I 85%, т. пл. 137—138° (из лигр.). К р-ру 7 г I в 28 мл спирта прибавляют 2,2 г КОН в 2 мл воды и упаривают досуха. Полученную К-соль I нагревают в автоклаве с 28 г K_2CO_3 и 10 г твердой CO_2 при 30 ат (поглощение CO_2 от 70°), нагревают 30 мин. от 70 до 150° (27 ат) и затем 4 часа при 200° (26 ат). Реакционную смесь растворяют в ~ 500 мл воды, добавляют 800 мл воды и кипятят. Отфильтровывают из горячего р-ра непрореагировавший I и фильтрат подкисляют HCl ; выход неочищ. II 51%, т. пл. 280—282° (разл.; из $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$). Карбоксилирование Na-соли I не идет. Р-р 50 г VII (см. ссылку выше) в 400 мл конц. H_2SO_4 диазотируют ONOSO_3H (17 г NaNO_2 в 100 мл конц. H_2SO_4 , 20° 2 часа). Выливают на 1 кг льда, соль диазония отфильтровывают, промывают водой и суспендируют в 800 мл воды. В смесь р-ров 50 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 250 мл воды и 40 г KCN в 200 мл воды и 100 мл 10%-ной Na_2CO_3 с т-рой 50° вносят при энергичном размешивании 0,25 суспензии соли диазония. Спустя 10 мин. добавляют 0,25 р-ра 30 г KCN в 100 мл воды и через 10 мин. вносят еще 0,25 суспензии диазосоединения. Аналогично вводят остальное кол-во реагентов (с интервалами 10 мин. при 50°) и нагревают 2 часа при ~ 100°, неочищ. XI подогревают с 1 л 3%-ного NaOH и фильтруют; выход очищ. XI 40%, т. пл. 292—293° (из $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$). Кипятят 5 час. 8 г XI в смеси 50 мл конц. H_2SO_4 и 40 мл воды и выливают в воду, XII переосаждают HCl -к-той из ~ 200 мл теплого 1%-ного NaOH ; выход 70%, т. пл. 275—278° (разл.; из $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$). Кипятят 1 час 6 г XII с 16 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл 5%-ного NaOH , осадок растворяют в 100 мл горячей воды и фильтрат подкисляют HCl -к-той; выход XIII 94%, т. пл. 320—321° (из $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$). Диазотируют 4,1 г XIII в 30 мл конц. H_2SO_4 р-ром ONOSO_3H (из 1,5 г NaNO_2 в 10 мл конц. H_2SO_4 , ~ 20° 24 часа), выливают на 100 г льда, размешивают 30 мин. при 85—90° и кипятят 10 мин.; выход очищ. III 32%, т. пл. 278—280° (из лед. CH_3COOH). Кипятят 1 час. 0,5 г II с 1,5 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл лед. CH_3COOH , выливают в ~ 80 мл воды, продукт переосаждают HCl -к-той

из разб. NaOH; выход III 0,2 г, идентичен с III, описанным выше. При попытке восстановления III N_2H_4 и щелочью в $O(CH_2CH_2OH)_2$ получают I; при восстановлении по Клемменсену образуются высокоплавкие неидентифицированные в-ва, нерастворимые в щелочи.

А. Точилкин
77606. Перегруппировки, катализируемые кислотами.

Сообщение V. Дегидратация и дегидрирование в тетрагидронафталиновом и индановом рядах. Кристоль, Жакье, Муссерон (Transpositions acidocatalysées (V-e mémoire). Déshydratation et déshydrogénation en séries tétrahydronaphtalénique et indanique. Christol Henri, Jacquier Robert, Mousseron Max), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 2, 248—255 (франц.)

Тетралол-1 и 2-метил- или 2-этилтетралолы-1 дегидрируются при перегонке в вакууме с $KHSO_4$ в 1,2-дигидронафталин (I), т. кип. $94^\circ/16$ мм, и 2-метил-(II), (т. кип. $115-118^\circ/22$ мм) и 2-этил-(III), (т. кип. $126-130^\circ/20$ мм)-3,4-дигидронафталины. Дегидратация в присутствии $KHSO_4$ 2,2-диметил-, 2,2-диэтил-, 2,2-пентаметил- и 2,2-тетраметил- (IV)-тетралолов-1 сопровождается перегруппировкой, в результате чего образуются 1,2-диметил- (V) (т. кип. $125^\circ/18$ мм), 1,2-диэтил (VI), (т. кип. $145^\circ/18$ мм) и 1,2-циклогептено- (VII) (т. кип. $173^\circ/20$ мм)-3,4-дигидронафталины и 1,2,3,4,9,10-гексагидрофенантрен (VIII) т. кип. $163^\circ/20$ мм. Точно также 2,2-диметил- и 2,2-диэтил-инданолы-1 при дегидратации действием $KHSO_4$ превращаются в 2,3-диметил- (т. кип. $115^\circ/20$ мм; пикрат, т. пл. 87°) и 2,3-диэтил- (т. кип. $92^\circ/0,5$ мм)-индены, а 2,2-тетраметил- и 2,2-пентаметиленинданолы-1 — в 1,2,3,4-тетрагидро- (т. кип. $149^\circ/20$ мм, т. пл. $58-59^\circ$ (из сп.)) и 2,3-циклогептено- (т. кип. $160^\circ/20$ мм)-флуорены, дегидрированные над Pd/C соответственно в флуорен и 1,2-бензоазулен. I, 1,4-дигидронафталин, 1-метил- и 1-этил-3,4-дигидронафталины, V и VI окисляются SeO_2 в кипящем ксилоле в нафталин и соответствующие акилнафталины; VII и VIII соответственно в 1,2-циклогептенонафталин (т. пл. 41° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 102° (из сп.)) и 1,2,3,4-тетрагидрофенантрен (IX), т. кип. $129-130^\circ/0,5$ мм, т. пл. 34° ; пикрат, т. пл. $111-112^\circ$ (из сп.). При окислении II SeO_2 в ксилоле или без р-рителя, кроме 2-метилнафталина (X), получаются с незначительным выходом β -нафталдегид- (XI), т. кип. $165^\circ/20$ мм, т. пл. 61° (из бзл.-птр. эф.); динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. $253-254^\circ$ (из ксилола); а при окислении III — 2-этилнафталин и β -нафтилметилкетон, т. кип. $175-178^\circ/22$ мм, т. пл. 56° (из птр. эф.); ДНФГ, т. пл. 262° . 1-метилнафталин и X при нагревании с SeO_2 без р-рителя, также частично окисляются соответственно в α -нафталдегид, т. пл. $164-165^\circ/20$ мм, и XI. Восстановлением 4,4-тетраметил- и 4,4-пентаметилтетралолов $LiAlH_4$ и перегонкой образующихся спиртов при 20 мм в присутствии J_2 получены 1,1-тетраметил- (XII), (т. кип. $153^\circ/20$ мм) и 1,1-пентаметил- (т. кип. $173^\circ/20$ мм)-1,2-дигидронафталины. XII окисляется SeO_2 в ксилоле в IX. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 77558. Л. Ш.

77607. Перегруппировки, катализируемые кислотами.

Сообщение VI. Синтез тетрациклических углеводородов при помощи перегруппировки. Изучение нескольких примеров реакции Михаэля. Кристоль, Муссерон, Салле (Transpositions acidocatalysées, VI-e mémoire). Synthèse de carbures tétracycliques par transposition. Etude de quelques réactions de Michaël. Christol H., Mousseron M., Sal-lé R.), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 4, 556—565 (франц.)

Предложен метод синтеза тетрациклич. ароматич. углеводородов, исходя из трициклич. кетонов, путем превращения их р-цией Михаэля в α,β -ненасыщ.

кетоны и α,α -диалкилированием их при помощи 1,4-дибромбутана (I) (причем двойная связь мигрирует в положение β,γ) с последующим восстановлением в алкоголь, дегидратацией и дегидрированием. 1,2,3,9,10,11-гексагидрофенантрен-3 (II) синтезирован 3 путями: а) р-цией 70 мл $HCOOC_2H_5$ и суспензии CH_3ONa (из 12,6 г Na) в 150 мл C_6H_6 ($\sim 20^\circ$, 0,5 часа) с последующим прибавлением 24 г тетралона-1 (III) в 150 мл C_6H_6 (N_2 , 0° , 1 час; $\sim 20^\circ$, 1 час); получен 2-метилтетралон-1 (IV), выход колич., т. кип. $125-127^\circ/1$ мм. Р-цией 27 г IV и 15 г метилвинилкетона (V) в присутствии 2 мл $(C_2H_5)_3N$ (VI) (0° , 1 час; $\sim 20^\circ$, 3 суток) с последующим кипячением в р-ре 16 г KOH в 300 мл CH_3OH и 300 мл воды (N_2 , 8 час.) получен с выходом 75% II, т. кип. $155-160^\circ/1$ мм, т. пл. 83° (из разб. CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 257° (из бзл.); б) при прибавлении к 25 г IV сначала 1 мл VI, затем по каплям 13 г V (-10° ; 0° , ~ 12 час.; $\sim 20^\circ$, 24 часа) и далее при аналогичном кипячении с разб. метанольным KOH (N_2 , 8 час.) выделен 2-гидрофенантрен-1 (VII), выход 64%, т. кип. $137-140^\circ/0,4$ мм, т. пл. $33-35^\circ$ (неочищ.); моно-ДНФГ, т. пл. 156° (из бзл.-сп.); пиклизация 7 г VII в р-ре 0,3 г KOH в 25 мл спирта ($\sim 80^\circ$, 1 час) привела к II с выходом 73%; в) р-цией 25 г III, 10 мл 2 н. спирт. KOH и 10 г V (70° , 15 мин.) получен непосредственно II, выход 75%. Р-цией 20 г II и 22 г I в р-ре $trig-C_6H_5OK$ (из 10 г K) в 200 мл C_6H_6 (кипение 4—5 час.) синтезирован 4,4-тетраметил-1,2,3,4,9,10-гексагидрофенантрен-3 (VIII), выход 80%, т. кип. $175^\circ/0,4$ мм, т. пл. $130-132^\circ$ (из бзл.-птр. эф.); ДНФГ, т. пл. $222-223^\circ$ (из бзл.-сп.). 3,4-циклогексено-1,2,9,10-тетрагидрофенантрен (IX) получен восстановлением р-ра 16 г VIII в 50 мл C_6H_6 суспензией 0,7 г $LiAlH_4$ в 150 мл абс. эфира (кипение 2 часа) с последующей дегидратацией промежуточно полученного алкоголя 15 г $KHSO_4$ (150° , 1 час), выход 80%, т. кип. $165^\circ/0,4$ мм. Дегидрирование 2 г IX над 2 г Pd/C (т-ра 300° , 3 часа) привело к 3,4-бензофенантрено-2 (X) с выходом 1,9 г, т. пл. 68° (из птр. эф.); пикрат, т. пл. $125-126^\circ$ (из сп.). 1,2,3,4,9,10-гексагидрофенантрен-2 (X) синтезирован р-цией 100 г тетралона-2 и 35 г V в 600 мл спирта в присутствии 5 г KOH ($\sim 80^\circ$, 0,5 часа), выход 6%, т. кип. $143-145^\circ/0,3$ мм, т. пл. 67° (из птр. эф.); ДНФГ, т. пл. 188° (из сп.-бзл.). 1,1-тетраметил-1,2,3,4,9,10-гексагидрофенантрен-2 (XI) получен из X аналогично VIII, выход 80%, т. пл. 98° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 189° (из бзл.-сп.). Восстановление 16 г XI $LiAlH_4$ аналогично VIII привело к 1,1-тетраметил-1,2,3,4,9,10-гексагидрофенантренолу-2, выход 14 г, т. пл. 103° (из птр. эф.), дегидратацией которого при помощи $KHSO_4$ получен 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрохризен (XII), т. кип. $160-162^\circ/0,4$ мм. Дегидрирование XII аналогично IX привело к хризену, выход колич., т. пл. $250-252^\circ$ (из бзл.). Аналогичным способом, исходя из 20 г 1,2,3,10-тетрагидрофлуоренона-3, через стадии диалкилирования, восстановления, дегидратации и дегидрирования получено 1,3 г 3,4-бензофлуорена, т. пл. $124-125^\circ$ (из сп.); пикрат, т. пл. 130° (из сп.). Δ -1,2-бицикло-[4,4,0]-деценон-3; (XIII) синтезирован р-цией 300 г циклогексана и 27 г V в присутствии 35 мл 2 н. спирт. KOH с выходом 42%, т. кип. $133-135^\circ/15$ мм; ДНФГ, т. пл. 170° (из бзл.-сп.), наряду с 2-циклогексилденциклогексаном и 2-(Δ -1-циклогексенил)-циклогексаном. Диалкилирование XIII при помощи I аналогично VIII привело с выходом 30% к 2,2-тетраметил- Δ -1,6-бицикло-[4,4,0]-деценону-3 (XIV), т. кип. $125-130^\circ/0,4$ мм; ДНФГ, т. пл. 117° (из сп.). Восстановлением XIV $LiAlH_4$ и последующей дегидратацией $KHSO_4$ получен 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагидрофенантрен (XV), т. кип. $140-142^\circ/20$ мм. При дегидрировании XV аналогично IX получен фенантрен, т. пл. 99° .

100° (из сп.). 2-циклопентилденциклопентанон (XVI) синтезирован 2 способами: а) из 210 г циклопентанона (XVII) и 18 г V в присутствии 25 мл спирта. КОН, выход 50 г; б) из 30 г XVII при стоянии с 30 мл 10%-ного спирта. NaOH (~20°, 48 час.), выход 50%, т. кип. 132—133°/20 мм; ДНФГ, т. пл. 229° (из бзл.-сп.); оксим., т. пл. 123° (из CH₃OH). 2-циклопентилциклопентанон получен гидрированием 10 г XVI в 50 мл 95%-ного спирта (скелетный Ni, 20°, 30 ат), выход 90%, т. кип. 120—122°/15 мм; ДНФГ, т. пл. 158° (из бзл.-сп.); оксим., т. пл. 78° (из петр. эф.). Для большей части в-в приведены $\lambda_{\text{макс}}$ и lg ϵ УФ- и кривые ИК-спектров.

А. Сергеев

77608. Реакционная способность некоторых 6-алкилнафтолов-2 и их эфиров. Буу Хой, Лави, Коллард (Reactivity of some 6-alkyl-2-naphthols and their ethers. Buu-Hoi N. P., Lavit Denise, Collard Jeannine, J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 542—544 (англ.))

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1958, 28736) ацетилированием 6-этил-2-метоксинафталина (I) по Фриделю-Крафцу получен 1-ацетил-I (II). Строение II доказано превращением в 1,6-диэтилнафтол-2 (III) и синтезом последнего из 1-этил-2-метоксинафталина (IV) через 6-ацетил-IV (V). Формилированием 6-метил-2-метоксинафталина (VI) получен 2-метокси-6-метилнафтаальдегид-1 (VII), оксим которого дегидратирован в соответствующий нитрил (VIII). Конденсацией 6-пропил-(IX) и 6-бутилнафтола-2 (X) с C₆H₅NHNH₂ (XI) получены 3-пропил-(XII) и 3-бутил-(XIII)-7Н-бензо-(с)-карбазолы соответственно. 6-пропил-2-(фениламино)-(XIV) и 6-метил-2-(п-хсендиламино)-нафталин (XV) с AsCl₃ дают 3-пропил-(XVI) и 3-метил-10-фенил-12-хлор-7,12-дигидробензо-(а)-фенарсазин (XVII) соответственно. а XIV с S дает 3-пропил-7Н-бензо-(с)-фенотиазин (XVIII). К р-ру 50 г I и 23,2 г CH₃COCl в 500 мл C₆H₅NO₂ добавляют порциями при охлаждении 39,5 г AlCl₃ через ~16 час. (~20°), разлагают разб. HCl, C₆H₅NO₂ отгоняют с водяным паром, остаток экстрагируют эфиром и получают II, выход 73%, т. кип. 207°/20 мм, т. пл. 70° (из петр. эф.). Кипятят 2,5 часа, удаляя воду, р-р 64,7 г 1-ацетил-2-метоксинафталина, 32 г 95%-ного N₂H₄·H₂O и 30 г КОН в 250 мл диэтиленгликоля, по охлаждении добавляют воды, примеси экстрагируют C₆H₆, водн. слой подкисляют HCl, экстрагируют CHCl₃ и получают 1-этилнафтол-2, выход 58%, т. кип. 184—185°/17 мм, т. пл. 105°. Метилированием последнего с помощью (CH₃)₂SO₄ и КОН получают IV, т. кип. 160°/20 мм, т. пл. 47°. Из 27 г IV, 12,5 г CH₃COCl и 21,3 г AlCl₃ в 100 мл C₆H₅NO₂ обычным способом получают V, выход 75%, т. кип. 215—216°/15 мм, т. пл. 88° (из сп.). Аналогично получению III из II восстановлением 20 г V с 19 г N₂H₄·H₂O и 16 г КОН в 120 мл диэтиленгликоля получают 1,6-диэтил-2-метоксинафталин (XIX), выход 77%, т. кип. 183°/18 мм n_D^{25} 1.6100. Кипятят 1 час смесь 13 г XIX и 39 г C₆H₅N·HCl, по охлаждению добавляют воды, экстрагируют CHCl₃ и получают III, выход 9,5 г, т. кип. 189—191°/20 мм, т. пл. 75° (из петр. эф.). Аналогично из II восстановлением и деметилированием получают III, выход 10%. Кипятят 24 часа р-р 2 г V, 1,4 г изатина и 1,5 г КОН в 20 мл спирта, отгоняют спирт в вакууме, остаток обрабатывают водой, после чего экстрагируют эфиром, водн. слой подкисляют CH₃COOH и получают 2-(1-этил-2-метоксинафтил-6)-цинхониновую к-ту (XX), выход 80%, т. пл. 248° (из сп.). Нагревают XX выше т-ры плавления, перегоняют в вакууме и получают 2-(1-этил-2-метоксинафтил-6)-хинолин, т. пл. 148° (из сп.); пикрат, т. пл. 235° (из бзл.). Кипятят 5 час. 50 г VI, 50,5 г HCON(CH₃)C₆H₅ и 60 г POCl₃, по охлаждении

добавляют конц. р-р CH₃COONa, кипятят 30 мин., экстрагируют C₆H₆ и получают VII, выход 86%, т. кип. 228—229°/30 мм, т. пл. 72° (из петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 224° (из сп.); оксим, т. пл. 168° (из сп.). Эфирный р-р 2,6 г оксима VII встряхивают с 3 г PCl₅ и из органич. слоя выделяют VIII, выход 80%, т. пл. 100° (из циклогексана (XXI)). Кипятят 1 час 4 г IX, 4 г XI и 4 г XI·HCl, по охлаждению добавляют водн. р-р NaOH, экстрагируют толуолом и получают XII, выход 72%, т. кип. 280—305°/17 мм, т. пл. 127° (из XXI); пикрат, т. пл. 162° (из сп.). Аналогично из X получают XIII, выход 64%, т. пл. 127° (из XXI); пикрат, т. пл. 168—169° (из сп.). Нагревают 2,6 г XIV в 5 мл о-Cl₂C₆H₄ с 1,1 г AsCl₃ до окончания бурной р-ции, кипятят 3 мин., добавляют XXI и получают XVI, выход 85%, т. пл. 217—218° (из толуола). Аналогично из XV получают XVII, выход 90%, т. пл. 268° (разл.; из о-Cl₂C₆H₄). Нагревают 2,6 г XIV, 0,64 S и 0,02 г J₂ до прекращения бурной р-ции, через 2 мин. (150—160°) получают XVIII, выход 72%, т. пл. 143—144° (из XXI). Из 3 г X, 2 г C₆H₅NH₂ и 0,05 г J₂ обычным способом получают 6-бутил-(2-фениламино)-нафталин, выход 48%, т. кип. 277—279°/20 мм, т. пл. 60° (из петр. эф.).

Р. Журин

77609. Синтез триметилнафталинов хлорметилированием диметилнафталинов. Рид, Бодем (Trimethyl-naphthalene durch Chlormethylierung von Dimethylnaphthalinen. Ried Walter, Bodem Heinz), Chem. Ber., 1958, 91, № 6, 1354—1356 (нем.)

10 изомерных диметилнафталинов (I) хлорметилируют до диметилхлорметилнафталинов (II) и последние восстанавливают до триметилнафталинов (III). 1,8-I получают восстановлением 1,8-дихлорметилнафталина Zn-пылью в CH₃COOH (выход 88%, т. пл. 54—56°) или следующим путем: 11 г 1-метил-8-бромнафталина в 200 мл эфира при т-ре от -10 до -12° прибавляют к р-ру C₆H₅Li (из 12 г C₆H₅Br и 1,2 г Li в 100 мл абс. эфира), через 15 мин. прибавляют 22 г (CH₃)₂SO₄ и 40 мл абс. эфира, размешивают еще несколько часов при ~20°, под конец нагревая, из эфирного р-ра выделяют 90% 1,8-I. Растворяют I при нагревании в лед. CH₃COOH, прибавляют HCl, параформ и H₃PO₄ (d 1,7), размешивают при ~100° 1,5 часа, выливают в лед, извлекают эфиром, перегоняют в вакууме, получают II, т. кип. 145—175/3 мм, перекристаллизовывают из петр. эфира. II размешивают 1 час. с двойным кол-вом Zn-пыли в CH₃COOH при ~20°, фильтрат выливают в воду, извлекают эфиром, из экстракта выделяют III (приводятся положения CH₃-групп в исходном I, положение CICH₂-группы в II, выход в %, т. пл. в °C II): 1,2,4, 34, 75, 1,2,4, 64, 53; 1,3, 4, 24, 88, 1,2,4, 96, 53; 1,4, 2, 33, 56, 1,2,4, 78, 53; 1,5, 2, 29, 91, 1,2,5, 84, 32 [пикрат (ПК), т. пл. 140°]; 1,6, 4, 12, 65, 1,4,6, 78, -10 (ПК, т. пл. 134°); 1,6, 5, 10, 95, 1,2,5, 74, 32; 1,7, 4, 39, 62, 1,4,6, 66, -10 (стифнат, т. пл. 115°); 1,8, 4, невелик, 73, 1,4,5, -60, 62; 2,3, 1, 34, 88, 1,2,3, 56, 30; 2,6, 1, 26, 101, 1,2,6, 60, 20 (ПК, т. пл. 124°); 2,7, 1, 43, 68, 1,2,7, 64, 13, ПК, т. пл. 131°.

В. Скородумов

77610. Суцциноилирование хлор- и бромнафталинов. Берлинер, Чжу Юнь-вэнь, Ши Нань (Succinylation of the chloro- and bromonaphthalenes. Berliner Ernst, Chu Yun-Wen, Shieh Nan), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 633—635 (англ.)

Описан способ суцциноилирования 1-хлор-(I), 2-хлор-(II) 1-бром-(III) и 2-бромнафталина (IV) с образованием соответствующих β-(нафтоил)-пропионовых к-т. Из I получены β-(1-хлорнафтоил-4)-(V) и β-(6-хлорнафтоил-2)-пропионовая к-ты (VI), которые были разделены в виде их метиловых эфиров (МЭ) и

идентифицированы в виде хлорнафтольных к-т. Суцциноилирование II приводит к образованию VI. Аналогично из III получены β -(нафтоил-2)-(VII) и β -(нафтоил-1)-пропионовая к-та (VIII), 2,6-дибромнафталин (IX) и 1,2,6-трибромнафталин (X); из IV получены β -(6-бромнафтоил-2)-пропионовая к-та (XI) и VII. К, 0,05 моля I и 0,05 моля $\text{CH}_2\text{COOSCH}_2$ в 100 мл

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_4$ при $\sim 0^\circ$ 1 час прибавляют 14 г AlCl_3 через 16 час. ($\sim 20^\circ$) смесь обрабатывают обычным способом, смесь к-т этерифицируют CH_3OH и H_2SO_4 и получают МЭ V, выход 36,5%, т. пл. 53—53,5° (из петр. эф.); V, т. пл. 161,8—163,3° (из водн. сп.); 4-хлорнафтольная-1 к-та, т. пл. 220—222° (из водн. сп.); *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 130,7—131,4° (из водн. сп.), и МЭ VI, выход 2,5%, т. пл. 120—120,4° (из CH_3OH); VI, т. пл. 196,5—197,3° (из сп.); 6-хлорнафтольная-2 к-та, т. пл. 280—281° (из сп.); амид, т. пл. 205—206° (из сп.). Аналогично из II получают VI, выход 87%; из 20,7 г III получают IX, выход 45 мг, т. пл. 157,3—158 (из лигр.); X, выход 80 мг, т. пл. 116,5—117°; VII, выход 5—6 г, т. пл. 170—172,2°, и VIII; из IV получают VII и XI, выход 2,4%, т. разл. 207° (из CH_3OH); 6-бромнафтольная-2 к-та, т. пл. 279—286° (разл.; из сп.); МЭ, т. пл. 122—123,5° (из CH_3OH); этиловый эфир, т. пл. 66,5—68° (из сп.). Р. Жури

77611. Применение перегруппировки Фриса к синтезу С-ацил-2,3-диоксинафталинов. Праер (Przegrupowanie Friesa w zastosowaniu do otrzymywania C-acylo-2,3-dwuhydroksynaftalenów. Prajer Lidia), Rocz. chem., 1956, 30, № 2, 637—639 (польск.; рез. нем.).

С целью поиска полупродуктов для новых красителей перегруппировкой Фриса (ПФ) получен ряд ацил-2,3-диоксинафталинов (I). Р-ция Фриделя-Крафтса с 2,3-диоксинафталином приводит к трудно разделяемой смеси в-в. Если приводят ПФ 2,3-диакетоксиафталина (II) в CS_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ или $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (III), то получают главным образом I, ацил = $1\text{-CH}_3\text{CO}$ (Ia), т. пл. 96—97°; семикарбазон, т. пл. 216,5—217,5 (разл.); оксим, т. пл. 141—142,5°. В III наряду с Ia получается еще в-во с т. пл. 212—213°. ПФ II без р-рителя приводит к неразделимой при перекристаллизации смеси продуктов с т. пл. 150—190°, ПФ 2,3-добензонлоксинафталина дает с хорошим выходом I, ацил = $1\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}$, т. пл. 182—183°. В. Скородумов

77612. Пространственные препятствия при магнии-органических реакциях. XVIII. Синтез сложных эфиров α -(β -алкоксинафтил-1)-молочных кислот. Лапкин И. И., Власова В. Я. XIX. Синтез сложных эфиров α -(4-алкоксинафтил-1)-молочных кислот. Лапкин И. И., Лапкина О. М., Ж. общ. химии, 1958, 28 № 4, 955—957; 957—960

XVIII. Взаимодействие 0,125 моля 2-метокси-(I) и 2-этоксинафтил-1-магнийбромида (II) с эквивалентным кол-вом CH_3COCOOR (III а R = CH_3 , б R = C_2H_5 , в R = $n\text{-C}_4\text{H}_9$, г R = $\text{изо-C}_4\text{H}_9$) (в смеси толуола с эфиром 1:1; 2 часа) протекает аналогично описанному для ди-орто-замещ. галоидмагнийариллов и приводит к соответствующим эфирам α -(2-метоксинафтил-1)-(IV) и α -(2-этоксинафтил-1)-молочной к-ты (V) [перечисляются взаимодействующие в-ва, эфир IV или V, выход в %, т. кип. в $^\circ\text{C}/\text{мм}$, т. пл. в $^\circ\text{C}$ (из петр. эф.-толуола)]: I + IIIa, IV, 35, 182—184/5, 110; I + IIIб, IV, 58, 186—188/5, 107; I + IIIв, IV, 63, 200—202/4, 61—62; I + IIIг, IV, 57, 201—203/5, 66—67; II + IIIa, V, 32, 208—210/10, 131—132; II + IIIб, V, 50, 203—205/5, 90—91; II + IIIв, V, 61, 207—209/5, 33—34; II + IIIг, V, 55, 199—201/4, 61—62. Однозначность течения р-ции подтверждается образованием α -(2-метоксинафтил-1)-[т. пл. 155° (из водн. сп.)] и α -(2-этоксинафтил-1)-молочной к-ты [т. пл. 184—185° (разл.; из водн. сп.)]

при омылении соответственно всех IV и V действием 5%-ного спирт. р-ра KOH.

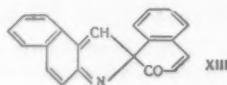
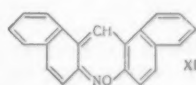
XIX. Взаимодействие $\sim 0,143$ моля 4-метокси-(IV) и 4-этоксинафтил-1-магнийбромида (VII) с эквивалентным кол-вом IIIa—г (получены нагреванием CH_3COOH с избытком соответствующего безводн. спирта с последующей отгонкой воды с избытком спирта) протекает аналогично описанному для мено-орто-замещ. галоидмагнийариллов и приводит к соответствующим эфирам α -(4-метоксинафтил-1)-(VIII) и α -(4-этоксинафтил-1)-молочной к-ты (IX) [перечисляются взаимодействующие в-ва, эфир VIII или IX, выход в %, т. кип. в $^\circ\text{C}/\text{мм}$, т. пл. в $^\circ\text{C}$ (из толуола-петр. эф.)]: VI + IIIa (т. кип. 135—136°), VIII, 38, 187—189/6, 117—118; VI + IIIб (т. кип. 54°/18 мм), VIII, 60, 191—193/6, 75—76; VI + IIIв (т. кип. 69°/12 мм, $n_D^{18,5}$ 1,4165, d_4^{18} 0,9926), VIII, 56, 212—214/7, 72—73; VI + IIIг (т. кип. 67°/14 мм, $n_D^{18,5}$ 1,4131, d_4^{18} 0,9873), VIII, 45, 205—207/6, 73—74; VII + IIIa, IX, 36, 191—193/6, 119—120; VII + IIIб, IX, 58, 188—190/4, 80—81; VII + IIIв, IX, 54, 212—214/6, 64—65; VII + IIIг, IX, 40, 191—193/3, 103—104. При омылении VIII и IX аналогично IV и V получены соответственно α -(4-метоксинафтил-1)-[т. пл. 130—132° (из толуола); гидрат, т. пл. 102—103°] и α -(4-этоксинафтил-1)-молочная к-та, т. пл. 168—170° (из толуола); гидрат, т. пл. 101—102°. Сообщение XVII см. РЖХим, 1956, 782. В. Зарецкий

77613. Окисление фенолов. Часть II. Восстановление дегидро-бис-(2-оксинафтил-1)-метана гидроидами металлов. Часть III. Структура аномальных оксимов Абеля. Чаттерджи (Phenolic oxidation. Part II. Metal hydride reduction of dehydro-bis-(2-hydroxy-1-naphthyl)-methane. Part III. Structure of Abel's abnormal oxime. Chatterjee J. N.), J. Indian Chem. Soc., 1958, 35, № 1, 37—41, 41—46 (англ.)

II. При восстановлении дегидро-бис-(2-оксинафтил-1)-метана (I) получены два диастереоизомера 2''-окси-1'',2''-дигидронафталин-(1'',5)-спиро-4,5-дигидронафто-(1',2',3)-фурана (II и III). При действии к-ты на II и III получены бис-(2-оксинафтил-1)-метан (IV) и 1,2,7,8-добензоксантен (V). 0,2 г I в 15 мл эфира восстанавливают 50 мг LiAlH_4 , после растворения добавляют 10%-ную HCl и лед, извлекают эфиром и получают II, т. пл. 167° (из сп.), или кипятят 3 г I 5 мин. с 25 мл изопропанола и 2 г ($\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{O}$) $_3\text{Al}$ (VI), подкисляют и получают II, выход 2,6 г, или обрабатывают 4,1 г I в 40 мл CH_3OH 0,6 г KBH_4 или NaBH_4 и получают II, выход 2,1 г, фильтрат упаривают, разбавляют водой и дробной кристаллизацией или механич. отбором выделяют III, выход 0,36 г, т. пл. 144° (из сп.). 1 г I добавляют порциями к смеси р-ром 0,42 г LiAlH_4 в 20 мл эфира и 2,2 г AlCl_3 в 20 мл эфира, через 2 часа подкисляют H_2SO_4 , извлекают эфиром и получают II, предварительно из эфирного слоя экстрагируют щелочью и выделяют к-той IV, выход 0,8 г, 0,1 г II или III в 5 мл CHCl_3 кипятят 5 мин. с 1 г MnO_2 , упаривают и получают I, т. пл. 170° (из CH_3COOH). 0,5 г II или смеси II и III в 20 мл C_6H_6 кипятят 5 час. с 0,5 г VI и 2,5 г бензохинона подкисляют, извлекают эфиром и получают I, выход 0,45 г, 0,5 г II кипятят с 4 мл CH_3COOH в присутствии HCl, извлекают эфиром и из эфирного слоя щелочью, подкисляют и получают IV, т. пл. 201° (из CH_3COOH); ацетат, т. пл. 213° (из сп.), эфир упаривают и получают V, т. пл. 203—204° (из CH_3COOH). 0,5 г II гидрируют в 5 мл CH_3COOH 10 мин. над 0,2 г 30%-ного Pd/C и получают 3'',4''-дигидро-II (VII), выход 0,4 г, т. пл. 118°. VII в твердом состоянии или в спирт. р-ре превращается в эфир VII (VIII), т. пл. 153°. Бензоаты VII и VIII (т. пл. 138,5°) при гидролизе дают VIII. Из III аналогично VII получают VIII. К 0,1 г 3''-бром-I (IX) в 2 мл CH_3OH добавляют

0,04 г KBrO_3 , упаривают, выделяют водой и получают смесь стереоизомеров 3'-бром-II или III, т. пл. 168—200°, один из изомеров, т. пл. 200° (из сп.). При окислении смеси MnO_2 в CHCl_3 получают IX, т. пл. 136°. Приведены максимумы поглощения II и III.

III. Встречным синтезом, изучением хим. свойств и ИК-спектров установлено, что оксим I (X) (см. пред. реф.), полученный ранее (Abel Ber. 1892, 25, 3477), не является 3,4,6,7-дибензакридоном (XI), а имеет строение (XII) или (XIII). 5 г 2-оксинафтойной-1 к-ты (XIV) и 12 г PCl_5 нагревают в трубке 8 час. при 190°, упаривают, извлекают р-ром соды, подкисляют и получают 2-хлорнафтойную-1 к-ту (XV), выход 1,2 г, т. пл. 155—157° (из воды). 0,6 г XV, 0,42 г β -нафтиламина, 0,5 г K_2CO_3 и 15 мг свежесозаженной Cu кипятят 4 часа в 3 мл амилового спирта, перегоняют с паром, остаток отфильтровывают, фильтрат подкисляют и получают ди- β -нафтиламин- α -карбоновую к-ту, выход 1—2%, т. пл. 153° (разл.; из сп.). Из XIV и CH_3N_2 получают метиловый эфир XIV (XVI), т. пл. 80°. Из XVI и нафтилбензимидаилхлорида по известному способу (РЖХим, 1956, 46975) получают 1-метоксикарбонил-2-нафтил-N- β -нафтилбензимидаид (XVII), т. пл. 108° (из CH_3OH). 0,15 г XVII нагревают за 15 мин. от 280 до 320°, экстрагируют CH_3COOH и получают



XI, выход 0,08 г, т. пл. 308—309°. X приготовлен по известному способу (Dishendorfer, Ber., 1926, 59, 774), т. пл. 360° (сублимация), 1,5 г X в 50 мл CH_3COOH кипятят 30 мин. с 5 г Zn -пыли, добавляют воду и получают дигидро-X (XVIII), выход 0,6 г, т. пл. 322—324° (из CH_3COOH), или гидрируют 0,5 г X в 30 мл CH_3COOH 24 часа при 760 мм над 0,1 г PtO_2 и получают XVIII, выход 30%, или восстанавливают 0,5 г X в эфире 0,3 г LiAlH_4 12 час. при $\sim 20^\circ$ и получают XVIII, выход $\sim 0,15$ г. Из 2 молей β -нафтола и соответствующих альдегидов в CH_3COOH в присутствии HCl приготовлены 9- n -толил-, 9- n -анизил-, 9- n -нитрофенил- и 9- α -нафтил-1,2,7,8-дибензоксантены, т. пл. 231 (из CH_3COOH), 208 (из бутанола), 290 (из бутанола) и 240° (из CH_3COOH) соответственно. Предыдущее сообщение см. J. Indian Chem. Soc., 1950, 27, 375.

Л. Виноград

77614. Трифенилметановые красители. II. Введение триазольной группы в трифенилметановый скелет. Ариент, Дворжак (Trifenylnmethanová barviva. II. Zavedení triazolové skupiny do trifenylnmethanového skeletu. Arient Josef, Dvořák Jan), Chem. listy, 1958, 52, № 1, 109—115 (чешск.)

Диазотированием $[n-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ -n (I), полученного с 95%-ным выходом конденсацией n -аминобензальдегида с диметиланилином (II), подщелачиванием р-ром CH_3COONa , сочетанием с β -нафтиламином (III) в нейтр. среде, 3-часовым перемешиванием, подщелачиванием р-ром NaOH , дальнейшим 2-часовым перемешиванием и нагреванием до кипения получают с 100%-ным выходом $[n-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NR}$ -n, где всюду $\text{R} = 2$ -аминонафтил-1 (IV), т. пл. 215—216° (из сп.). При окислении IV при помощи $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ (кипение 2 часа в пиридине) образуется с 97%-ным выходом $[n-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{R}'$ -n (V), где всюду $\text{R}' = \alpha, \beta$ -нафтотриазолил-2, т. пл. 212,5—215° (из бал.). Окислением р-ра диазозиневой соли I при помощи 10%-ной водн. суспензии PbO_2 (15 мин., 0—10°) в кислой среде с последующим осаждением Pb при помощи разб. H_2SO_4 , отфильтровыванием PbSO_4 , добавлением CH_3COONa , сочетанием

с III и аналогичной обработкой, как в случае IV, получают 94% $[n-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NR}$ -n (VI), т. пл. 202—204° (разл.), который очищают перекристаллизацией из кислого р-ра или осаждают из диоксанового р-ра водой, или же из петролейно-эфирного р-ра C_6H_6 . Окислением V при помощи PbO_2 , высаливанием образовавшегося карбинола, кипячением его в спирте, разбавлением фильтрата водой и подщелачиванием NaOH получают 93% $[n-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{OH})\text{R}'$ -n (VII), т. пл. 179—179,5°, очищен осаждением петр. эфиром из C_6H_6 . VII можно также получить с 92%-ным выходом окислением VI аналогично получению V. Диазотированием 0,03 моля паралекайлина (VIII) в присутствии KBr , сочетанием с 0,1 моля III и обработкой, как у IV, получают с 96%-ным выходом $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHN}=\text{NR}'$ -n (очистка, как у VII), который аналогично V окислением переводят с 99%-ным выходом в $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}'\text{-}n)_2$ (IX), т. пл. 206—208° (после высушивания несколько дней при 110° в вакууме), после осаждения из бензольного р-ра петр. эфиром содержит 1 моль C_6H_6 . Аналогично VI диазотированием VIII, окислением PbO_2 , сочетанием с III получают 98% $\text{HOC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NR}\text{-}n)_2$ (очищен, как IX), который 4-часовым окислением аналогично V переводят с 94%-ным выходом в $\text{HOC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}'\text{-}n)_2$ (очищен хроматографированием на Al_2O_3). Ацетилированием $(n\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CHC}_6\text{H}_5$ (XI) (Weil H. с сотр., Ber., 1928, 61, 1294) 2-часовым нагреванием с $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ в CH_3COOH на водяной бане, прибавлением 33%-ной HCl , окислением 15 мин. PbO_2 , осажждением ацетилкарбинола водой и его омылением 10-минутным нагреванием с H_2SO_4 (1:2) до 110—115° получают с 78%-ным выходом n, n' -диаминотрифенилкарбинол (XII), т. пл. 173—174° (из $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$). Сочетанием диазотированного XI с III получают с 100%-ным выходом $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NR}\text{-}n)_2$, т. пл. 159—161° (очистка, как X), который окислением аналогично V дает с 96%-ным выходом $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}'\text{-}n)_2$ (XIII), т. пл. 149—151° (очистка, как X). Сочетанием диазотированного XII с III получают с 86%-ным выходом $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NR}\text{-}n)_2$, т. пл. 118—122° (очистка, как X), который окислением аналогично V переводят в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}'\text{-}n)_2$ (XIV), т. пл. 182—185° (очистка, как X). Сочетанием диазотированного n, n' -диаминодифенилметана с III получают с 99%-ным выходом $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NR}\text{-}n)_2$, т. пл. 224—225° (из o -дихлорбензола); последний растворяют в пиридине, прибавляют за 8 час. к кипящему р-ру $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ в пиридине, смесь вытравляют в воду и получают с 96%-ным выходом $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}'\text{-}n)_2$ (XVI), т. пл. 314—316° (из o -дихлорбензола). Опыты с окислением XV в соответствующий карбинол или же производное бензофенона были безуспешны. Аналогично сочетанию диазотированного n, n' -диаминобензофенона с III получают с 98%-ным выходом $\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NR}\text{-}n)_2$, т. пл. 275—276° (из o -дихлорбензола), который аналогично XV окислением переводят с 94%-ным выходом в $\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}'\text{-}n)_2$ (XVI), т. пл. 318—319° (из o -дихлорбензола). Опыты конденсации XVI с II при помощи POCl_3 или же взаимодействия XVI с хлорбензолом при помощи Na были безуспешны. Полученные производные трифенилметана, содержащие в молекуле триазольный цикл, растворенные в органич. растворителях, обладают сильной синей флуоресценцией (лмкс $\sim 3950 \text{ \AA}$). В работе приведены максимумы абсорбции соединений V, VII, IX, X, XIII, XIV, XV и XVI. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 8960.

А. Емг

77615. Строение предполагаемого антрахинона-4,9 ана-хинона. Муксфельдт, Конне (Die Konstitution der vermeintlichen Anthrachinone-(4,9) ana-Chinone). Muxfeldt Hans, Koppe Volker, Chem. Ber., 1958, 91, № 4, 838—843 (нем.)

Установлено, что в-во, получаемое окислением 4-окси-1-ацетоксиантрагона-9 (I), в действительности является 9-ацетоксиантрахиноном-1,4 (II), а не 1-ацетоксиантрахиноном-4,9, как считалось ранее (Green A., J. Chem. Soc., 1926, 1428; 1927, 2384. Jahn K., Ber., 1934, 67, 2063). Строение II подтверждено данными УФ-спектров и образованием из него 6-ацетокситетраценхинона-5,12 (III), ацетата 1,4-диацетоксиантрагона (IV), 9-окси- (V) и 9-метоксиантрахинона-1,4 (VI). Строение последнего доказано окислением до 1-метоксиантрахинон-1,4-дикарбоновой-2,3 к-ты (VII). Предложен механизм внутримолекулярного переацилирования, сопровождающего окисление I до II и обратный процесс. К 10 г диацетата хинизарина в 140 мл 50%-ной CH_3COOH при 65° медленно прибавляют 22 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и получают I, выход 90%, т. пл. 200° (разл.; из бэл.-петр. эф.). Встряхивают 15 мин. р-р 1,5 г I в 50 мл горячего C_6H_6 , фильтруют и хроматографируют фильтрата получают II, выход 1,2 г. Кипятят 3 часа 2 г V в 50 мл CHCl_3 с 5 г Ag_2O и 50 мл CH_3I , упаривают в вакууме, остаток растворяют в C_6H_6 и хроматографируют получают VI, выход 24%, т. пл. 184° (из бэл.-петр. эф.). Вносят р-р 300 мг VI в 25 мл ацетона в 50 мл 5%-ного р-ра NaHCO_3 , добавляют 800 мг KMnO_4 в 50 мл воды, встряхивают 10 мин., фильтруют, фильтрат экстрагируют эфиром, эфирный экстракт упаривают, остаток кипятят 5 мин. с 3 мл ацетона, экстрагируют C_6H_6 и хроматографируют получают анил VII, выход 5%, т. пл. 196° (из бэл.-петр. эф.). Кипятят 5 час. 50 мг II и 100 мг *транс*, *транс*-1,4-диацетоксибутандиена в 5 мл кислоты, упаривают в вакууме, остаток растворяют в C_6H_6 и хроматографируют получают III, выход 67%, т. пл. 223° (из бэл.-петр. эф.). Гидрируют 200 мг II в 100 мл C_6H_6 над 500 мг 3%-ного Pd/C, фильтруют в токе H_2 , к фильтрату добавляют 200 мг $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ в 2 мл лед. CH_3COOH и получают I, выход 65%, т. пл. 200° (разл.; из бэл.-петр. эф.). Размешивают 50 мг II с 2 мл $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ и следами HClO_4 , добавляют 2 мл лед. CH_3COOH и воды и получают IV, выход 58%, т. пл. 179° (из CH_3OH).

Р. Журин

77616. Замена сульфогруппы на нитрогруппу в антрахинонсульфокислотах. Докунин Н. С., Лисенкова Г. С., Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 2, 280—281

Осуществлено замещение SO_3H на NO_2 -группу в ряду антрахинона (I) и выбраны оптимальные условия для превращения 1- (II), 2- (III) и 1,5-ди- (IV) сульфокислот I в 1- (V), 2- (VI) и 1,5-ди- (VII) нитро-I. В 1%-ной HNO_3 II превращается в окси-I. Добавление NaNO_2 снижает выход при малом и увеличивает его при большом избытке HNO_3 . 0,2 г II и 5 мл 5%-ной HNO_3 нагревают 5 час. при 240°, фильтруют и получают V, выход 73,5%, т. пл. 220—222,5°. Если берут 10 или 20 мл HNO_3 , то остается 33,7 или 40,4% непрореагировавшего II, который идентифицируют в виде 1-хлор-I, т. пл. 150—151,2°. Аналогично V (10 мл 5%-ной HNO_3 , 10 час.) из III получают VI, выход 25%, т. пл. 176—177°, и из IV получают VII, выход 25%, т. пл. 360—370°. V—VII восстанавливают 1%-ным р-ром Na_2S в аминах, выходы 100, 98,2 и 97,7%, т. пл. 250—252, 300—302 и 315—317° соответственно.

Л. Виноград

77617. 4,10-добензоилантрагон и продукт его циклизации. Докунин Н. С., Гаева Л. А., Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 2, 280

При циклизации 4,10-добензоилантрагона (I) по Шоллю (окисление воздухом $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ или $n\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ в сплаве $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ при 130—170°) получен красный кубовый краситель для хлопка, вероятно, дифенантро-(9-7, bcd, 9¹-7¹, ijk)-пирен-7,9,16,18-тетраон, содержащий 2% Cl. Действуют $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ и AlCl_3 на

нафтостирил (II) и получают 6-бензоил-II, строение доказывают превращением в 4-бензоил-1-метоксиантралин. Растворяют II в водн. щелочи, полученную соль 8-амино-5-бензоил-1-нафтойной к-ты диазотируют, разлагают р-ром Cu_2Cl_2 в NH_4OH и получают 4,4'-добензоил-1,1'-динафтилдикарбоновую-8,8¹ к-ту (III). III при действии слабого олеума дает I. Из гидросульфитного куба I окрашивает хлопок в желтоватый цвет.

Л. Виноград

77618. Сульфирование фенантренхинона-9,10. II. Сульфирование 2- и 4-нитрофенантренхинонов. Севастьянов В. И., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 4, 658—660

Сульфирование 2- (I) и 4-нитрофенантренхинона (II) 15—16%-ным олеумом (ОЛ) приводит к соответствующим сульфокислотам-7 (Ia, IIa). H_2O_2 не оказывает заметного влияния на процесс сульфирования I и II. Строение I и II доказано превращением их соответственно в 4,4'-диоксидифенилкарбоновую-2 (III) (идентифицирована встречным синтезом из фенантренхинондисульфокислоты-2,7) и 2,4'-диоксидифенилкарбоновую-6 (или 6'; положение COOH -группы не определено) к-ту (IV) [через соответственно 2- (IIIa) и 4-амино- (IVa) и 2- (IIIб) и 4-оксифенантренхинонсульфокислоты-7 (IVб)] и последующим декарбоксилированием III и IV до соответственно 4,4'- (IIIв) и 2,4'-диоксидифенила (IVв), идентифицированных, в свою очередь, встречным синтезом соответственно из бензидина и дифенилина. Р-р 25,3 г I в 130 мл ОЛ нагревают при ~100° до растворения пробы в воде. Выливают в насыщ. р-р KCl и получают К-соль Ia (Ib), выход 77%; Ia, т. пл. 237—238° (из конц. HCl). Аналогично Ib получают Ва-соль IIa (IIб), выход ~50%; IIa, т. пл. 262,5—263,5° (из конц. HCl). Смесь 18,6 г Ib, 40 г Sn, 200 мл конц. HCl нагревают 10—12 час. при 85—90° и выделяют IIIa, выход ~88%. Аналогично IIIa получают IVa, выход ~63%. Диазотраствор из 4 г IIIa (диазотирование при ~20°) кипятят 0,5 часа и получают IIIб, выход 85%. Аналогично IIIб получают IVб, выход 65%. К плаву 8 г KOH в 0,5 мл воды при т-ре 190—200° постепенно прибавляют 2 г IIIб, нагревают массу до 315—320° (30 мин.), через 15 мин. охлаждают и получают III, выход 0,95 г, т. пл. 269,5—270° (из сп.). Аналогично III получают IV, выход ~70%. Смесь 2 г III, 3 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 5 г речного песка нагревают в стеклянной трубке при 325—330° до прекращения осаждения кристаллов IIIв [выход 0,18 г; т. пл. 273,5—274,5° (из сп.)] на стенках холодной части трубки. Аналогично IIIв из 3 г IV получают IVв, выход 0,25 г, т. пл. 161,3—162,5° (из сп.). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 43332. В. Зарецкий

77619. Конденсация по Фриделю-Крафту лактона *транс*-2-оксициклогексануксусной кислоты с ароматическими углеводородами. I. Бензол и нафталин. Филиппс, Чаттерджи (The Friedel-Crafts condensation of *trans*-2-hydroxycyclohexanecarboxylic acid lactone with aromatic hydrocarbons. I. Benzene and naphthalene. Phillips Donald D., Chatterjee D. N.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1360—1366 (англ.)

Лактон *транс*-2-оксициклогексануксусной к-ты (I) при конденсации с C_6H_6 в присутствии AlCl_3 (4 часа при 0°, затем 4 часа при 20°) дает с 87%-ным выходом смесь к-т, разделяемую на *транс*-4-фенилциклогексануксусную к-ту (II) [выход 15%, т. пл. 113—114° (из водн. CH_3OH); амид, т. пл. 195—196° (из водн. сп.)] и фракцию, т. пл. 70—71° (III), состоящую из II, *транс*-2-фенил- (IV) и 3-фенил- (V)-циклогексануксусных к-т. Строение II подтверждено каталитич. гидрированием в бифенилуксусную к-ту, т. кип. 90—92°/1 мм, ^{25}D 1,6020, окисленную KMnO_4 в *n*-фенилбензойную к-ту, т. пл. 218° (из водн. CH_3OH). Относительное

кол-во IV и V в III показано нагреванием (1,5 часа, 100°) 2,2 г III со смесью конц. H_2SO_4 и воды (3:1), причем IV циклизуется и отделяется в виде транс-9-кето-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидрофенантрена (VI), выход 10%, т. пл. 96°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 258° (из этилацетата); семикарбазон, т. пл. 256° (разл.: из сп.). Остаток амидируют, растворяют в CH_3OH , отделяют амид II, выход 15 г, и из фильтра выделяют амид V, выход 0,25 г, т. пл. 118—119°. При обработке III HF при 0° образуется VI с 13%-ным выходом. Содержание V определено также дегидрированием III сплавлением с S при 220—250°. При р-ции III с PCl_5 и конденсации образующейся смеси хлорангидридов с C_6H_6 по Фриделю-Крафтсу получены VI, ω -(транс-4-фенилциклогексил)-ацетофенон (VII), ДНФГ, т. пл. 170—171° (из этилацетата), и незначительное кол-во в-ва; ДНФГ, т. пл. 149—150° (из CH_3OH), являющегося, вероятно, мета-изомером VII. Строение VII подтверждено встречным синтезом по Фриделю-Крафтсу из хлорангидрида II и C_6H_6 . При р-ции бензольного р-ра I с HF (24 часа при 0°, затем 24 часа при 15—18°) образуется VI, выход 17%, II и димер I. С избытком $AlCl_3$ в C_6H_6 (2 часа при 20°, затем нагревание и размешивание 8 час.) I дает VI, выход 11%, немного II и в-во, являющееся, вероятно, продуктом самоконденсации II. Нафталин реагирует с I в присутствии $AlCl_3$ аналогично C_6H_6 , образуя транс-4- β -нафтилциклогексануксусную к-ту (VIII), выход 11%, т. пл. 153—154° (из CH_3OH); амид, т. пл. 234—235° (из сп.), и транс-2- β -нафтил- (IX) и 3- β -нафтил- (амид, т. пл. 145—146° (из водн. CH_3OH))-циклогексануксусные к-ты, наличие которых показано способами, аналогичными описанным выше. Фракция, т. пл. 95—98°, остающаяся после отделения VIII, обработана HF (20 мин., 0°), причем в результате циклизации IX получен транс-11-кето-1,2,3,4,11,12,13,14-октагидрохризен (X) [т. пл. 119—120° (из CH_3OH); ДНФГ, т. пл. 230—232° (из сп.-пиридина), восстановленный $LiAlH_4$ в соответствующий спирт, дегидрированный при 320—350° в хризен. Эта же фракция метилирована, и полученная смесь эфиров дегидрирована сплавлением с S; при этом получены 3- β -нафтил- (т. пл. 146° (из CH_3OH)) и 4- β -нафтил- (т. пл. 185—186° (из CH_3COOH)), амид, т. пл. 258° (из сп.)-фенилуксусные к-ты. При дегидрировании этой фракции над Pd/C получен β -*n*-толилнафталин (XI), т. пл. 96° (из гексана). При обработке HF некристаллизующейся фракции, получающейся при р-ции I с $C_{10}H_8$, образуются 6-кето-1,2,3,4,4а,5,6,15-октагидробензо-(с)-фенантрен (XII), т. пл. 154—155° (из бэл.-гексана); ДНФГ, т. пл. 273° (разл.; из бэл.), и X. X получается также при конденсации I с $C_{10}H_8$ в присутствии HF. VI и XII восстанавливаются в эфире в транс-9-окси-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидро-[выход 87%, т. пл. 90—91° (из гексана)] и 6-окси-1,2,3,4,4а,5,6,15-октагидробенз-(с)-[выход 80%, т. пл. 215—217° (из сп.)]-фенантрены. К р-ру 2,8 г *n*-метилциклогексанона в 20 мл эфира постепенно добавляют при 0° р-р β - $C_{10}H_7Li$ (из 5,2 г β - $C_{10}H_7Br$) в 20 мл эфира, размешивают 2 часа при 20°, кипятят 1 час, выливают на лед с H_2SO_4 , отгоняют р-ритель, остаток нагревают 1 час при 160—170° с 3 г $KHSO_4$, продукт извлекают, хроматографируют в гексане на Al_2O_3 и вымывают 4-метил-1- β -нафтил- Δ' -циклогексен (XIII), выход 2 г, т. пл. 65—66° (из гексана). 1 г XIII нагревают 2 часа при 320—330° с 0,1 г 10%-ного Pd/C и выделяют XI. К р-ру 0,1 моля 4-оксициклогексануксусной к-ты в 75 мл 5 н. NaOH постепенно добавляют горячий р-р 40 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в 30 мл воды, приливают (1 час, 10°) 5,5 мл Br_2 , размешивают 6 час. при 10—15°, оставляют на 12 час., подкисляют H_2SO_4 и извлекают эфиром циклогексанон-4-уксусную к-ту, выход 50%, т. пл. 68—70° (из бэл.); семикарбазон,

т. пл. 176—177° (из CH_3OH); этиловый эфир (XIV), т. кип. 95—96°/0,11 мм. Из 3,8 г XIV в 20 мл эфира и β - $C_{10}H_7MgBr$ в 20 мл эфира, получают, как обычно, карбинол, из которого после нагревания при 160—170° с $KHSO_4$ и щел. гидролиза продукта получают 1-(β -нафтил)- Δ' -циклогексен-4-уксусную к-ту (XV), выход 0,9 г, т. пл. 140—141° (из CH_3OH). 2 ммоль XV гидрируют в 15 мл абс. спирта над 0,1 г 5%-ного Pd/C, отгоняют р-ритель, заменяют его C_6H_6 , концентрируют, разбавляют гексаном и на следующий день отделяют цис-изомер VIII, т. пл. 151—152° (из бэл.); амид, т. пл. 198—199° (из сп.); бензольные маточные р-ры разбавляют гексаном и получают VIII.

Л. Щукина
77620. Производные полициклических углеводородов. X. Некоторые производные 4,5-дигидроацефенантрилена. Петтерсон, Клэцел (Polynuclear hydrocarbon derivatives. X. Some derivatives of 4,5-dihydroacephenanthrylene. Petterson Robert C., Kloetzel Milton C.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1416—1421 (англ.)

2-(5-аценафенил)-5-метилгександиол-2,5 (I) при кипячении 48 час. с 85%-ной H_3PO_4 превращается с выходом до 20% в 4,5-дигидро-7,8,10-триметилацефенантрилен (II), т. пл. 144—145° (из ацетона); пикрат (PK), т. пл. 186—187°; комплексное соединение (KC) с 2,4,7-тринитрофлуореноном (III), т. пл. 196—197°, причем образуется немного в-ва, т. пл. 323—326° (в N_2), вероятно, являющегося изомером II. I не циклизуется H_2SO_4 или HF, а при дегидратации в мягких условиях, напр. при кипячении 24 часа, с насыщ. спирт. р-ром пикриновой к-ты дает тетрагидро-2-(5-аценафенил)-2,5,5-триметилфуран, выход 95%, т. пл. 68—70° (из сп.), являющийся, по-видимому, промежуточным продуктом при образовании II, так как он превращается в II при нагревании с H_3PO_4 . Полифосфорная к-та превращает I (6 час., 180°, в N_2) в димер, т. пл. 173—175,5° (из сп.), а смесь конц. H_2SO_4 , $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOH (1:1:10) при 20° превращает I в полимер, т. пл. 247,5—249° (разл.; из сп.). Строение II подтверждено встречным синтезом, для чего р-цией γ -кето-5-ацефенатенмасляной к-ты (IV) с CH_3MgI в эфире (18 час., 20°, в N_2) получен лактон γ -окси- γ -метил-5-ацефенатенмасляной к-ты (V к-та), выход 74%, т. пл. 104—105° (из водн. сп.), гидролизованной 10%-ным KOH в V, характеризованную в виде соли с пиперазином, т. пл. 162—163° (из ацетона-сп.), и восстановленную в слабощел. р-ре в присутствии Cu-хромитного катализатора (20°, 120 ат) в γ -метил-5-ацефенатенмасляную к-ту, выход 79%, т. кип. 195—200°/1—2 мм; анид, т. пл. 130,5—132° (из водн. сп.), циклизovanную действием HF в 10-метил-4,5,9,10-тетрагидро-7(8)-ацефенантриленон (VI), выход 93%, т-ра плавления которого [121—121,5° (из сп.)] при хранении повышается до 124—125°, оксим VI, т. пл. 186—189° (разл.; из сп.). VI синтезирован также нагреванием (13 час., 57°) смеси γ -валеролактона с избытком ацефенатена в присутствии BF_3 [16 час., 100°; причем образуется побочный неидентифицированный кетон, т. пл. 154,5—156° (из сп.)] или смеси тех же компонентов в $CHCl_2CHCl_2$ в присутствии $AlCl_3$ (13 час., 57°). VI почти количественно конденсирован с метилоксалатом в присутствии CH_3ONa в атмосфере N_2 в метиловый эфир (МЭ) 4,5,7,8,9,10-гексагидро-10-метил-7-кето-8-ацефенантриленглиоксильной к-ты, т. пл. 174—175° (из бэл.), который при нагревании (в N_2) с измельченным стеклом (1 час при 130—140°, затем недолго при 160°) превращается в МЭ 4,5,7,8,9,10-гексагидро-10-метил-7-кето-8-ацефенантриленкарбоновой к-ты, выход 20%, т. пл. 131—135° (из бэл.), метилируемый в МЭ 8,10-диметил-4,5,7,8,9,10-гексагидро-7-кето-8-ацефенантриленкарбоновой к-ты (VII), т. пл. 175—176° (из ацетона- CH_3OH). VII гидролизован и декарбоксилирован кипящим метанольным

р-ром КОН (2,5 часа) в 8,10-диметил-4,5,9,10-тетрагидро-7(8)-ацефенантриленоне (VIII), выход 77%, т. пл. 104—105° (из CH_3OH), вторичная т. пл. 114—114,5°; при этом из маточных р-ров удается выделить неустойчивую форму VIII, выход 8%, т. пл. 103—105°, превращающуюся при повторной кристаллизации в высокоплавкую форму; VIII образуется также при метилировании К-производного VI в толуоле. VIII превращен р-цией с CH_3MgI в карбинол (IX), дегидратированный встряхиванием с 90%-ной HCOOH в 7,8,10-триметил-4,5,9,10-тетрагидроацефенантрилен, выход 43%, т. пл. 94—95° (из сп.), дегидрированный нагреванием с Pd/C (15 мин. при 200—285°, затем 30 мин. при 285° в N_2) или с хлоранилом в ксилоле в II, выход 92%. Иначе II получен нагреванием IX с Pd/C (20 мин. при 260—310° и 30 мин. при 310° в N_2) и возгонкой продукта при 140°/1 мм. Метилированием К-производных VI и VIII CH_3I в C_6H_6 получен 8,8,10-триметил-4,5,9,10-тетрагидро-7(8)-ацефенантрилен, выход 35%, т. пл. 104,5—106,5° (из CH_3OH), который с избытком CH_3MgI в обычных условиях дает 7-оксид-7,8,8,10-тетраметилацефенантрилен, т. пл. 135—137° (из CH_3OH). VI и VIII восстановлены по Кижнеру в 10-метил-[выход 68%, т. пл. 75—76° (из CH_3CN); КС с III, т. пл. 165—166° (из CH_3CN)] и 8,10-диметил-[т. пл. 91—91,5° (из сп.)]-4,5,7,8,9,10-гексагидроацефенантрилены, почти количественно дегидрированные нагреванием с Pd/C (30 мин., 310—325° в N_2) в 10-метил-[т. пл. 112—112,5°; КС с III, т. пл. 211—212° (из бзл.)] и 8,10-диметил-[т. пл. 101—102° (из абс. сп.), вторичная т. пл. 106—106,5°; ПК, т. пл. 155,5—156,5° (из сп.)]-4,5-дигидроацефенантрилены. При дегидрировании в тех же условиях продукта р-ции VI и CH_3MgI получен 7,10-диметил-4,5-дигидроацефенантрилен, выход 31%, т. пл. 116,5—117,5° (из CH_3OH); ПК, т. пл. 180—181°. I, выход 43%, т. пл. 125—126° (из ацетона-петр. эф.), синтезирован по Гриньяру из МЭ IV в C_6H_6 и избытка CH_3MgI в эфире (2 часа, 20°). Сообщение IX см. J. Organ. Chem., 1946, 11, 395. Л. Щукина

77621. Попытка получения пирацилена. 1,2-дигидропирацилен. Андерсон, Андерсон (Attempts to prepare pyracylene. 1,2-dihydropyracylene. Anderson Arthur G., Jr., Anderson Robert G.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 517—520 (англ.)

Описана попытка получения пирацилена из производных пирацена (I). Взаимодействием I с хлоранилом (II) или с 2,3-дихлор-5,6-дицианбензохиноном-1,4 (III) получен 1,2-дигидропирацилен (IV). В ходе работы синтезирован ряд производных I и ацефенана. К р-ру 2,4 ммоль I в 42 мл лед. CH_3COOH при 60° порциями прибавляют 5,8 ммоль сурика, размешивают при 60° до исчезновения р-ции на йодокрахмальном бумагу, выливают в 85 мл воды, экстрагируют эфиром и получают 1,5-(1,6)-диацетоксипирацен, выход 75%, т. пл. 190—192° (из CH_3OH). Через колонку с 5%-ным Pd/C при 350—400°/20 мм в атмосфере N_2 пропускают 8 час. пары 0,0023 моля 2а,3,4,4а-тетрагидропираценона-1 и получают пираценона-1, выход 4%, т. пл. 182—183° (из сп.). Кипятят 24 часа 0,0012 моля I и 0,0012 моля II в 10 мл ксилола в атмосфере N_2 , охлаждают до 0°, промывают 10%-ным КОН и хроматографированием органич. слоя на Al_2O_3 выделяют IV, выход 51%, т. пл. 155—156° (из C_6H_6). Аналогично IV получают из I и III, выход 42%. Гидрируют 0,0003 моля IV в спирте над Pd и получают I, выход 96%, т. пл. 211—215°. К р-ру 0,022 моля 1-кето-2а,3,4,5-тетрагидро-5-ацефенантенукусной к-ты (V) в 70 мл 10%-ного КОН добавляют 30 мл воды. р-ра $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$, нагревают 30 мин. при ~100°, охлаждают до 0° и подкислением получают оксим V, выход 82%, т. пл. 225—230° (из сп.). К р-ру 0,152 моля NaBH_4 в 150 мл CH_3OH прибавляют порциями р-р 0,033 моля V в 25 мл 10%-ного

КОН и 100 мл CH_3OH , через 10 час. подкисляют 10%-ной HCl , отгоняют CH_3OH и получают 1-окси-2а,3,4,5-тетрагидро-5-ацефенантенукусную к-ту, выход 99%, т. пл. 215—220° (из сп.); ацетат [с $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ в $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$], т. пл. 179—188° (из сп.). Приведены данные ИК- и УФ-спектров для IV. Р. Жюри

77622. Синтезы производных флуорантена. Часть XIII. Синтез бензо-[1,2-а; 3,4-а']-и бензо-[1,2-а; 4,5-а']-диацефенантена. Таккер (Synthesis of fluoranthenes. Part XIII. Synthesis of benzo-[1:2-a, 3:4-a']-and of benzo [1:2-a, 4:5-a']-diacenaphthylene. Tucker Horwood S.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1462—1465 (англ.)

Взаимодействием Ва-соли бензо-[1,2-а; 3,4-а']-диацефенантендикарбоновой-7,8 к-ты (I) с Cu получен бензо-1,2-а; 3,4-а'-диацефенантен (II). Конденсация ацефененхинона (III) с диэтиловым эфиром (ДЭ) ацетондикарбоновой к-ты (IV) приводит к образованию ДЭ 8-оксоциклопент-(а)-ацефенантендикарбоновой-7,9 к-ты (V), который с ацефенантеном (VI) по Дильсу-Альдеру дает ДЭ бензо-[1,2-а, 4,5-а']-диацефенантендикарбоновой-7,14 к-ты (VII) или бв,14а-дигидро-VII (VIII). Гидролизом VII получена соответствующая дикарбоновая-7,14 к-та (IX), а при одновременном декарбоксилировании получен бензо-[1,2-а; 4,5-а']-диацефенантен (X). X был получен также по известному методу (Forrest, Tucker, J. Chem. Soc., 1948, 1137) через 1,5-ди-(нафтил-1)-2,4-динитробензол (XI). Предложен улучшенный способ разделения *цис*-(XII) и *транс*-1,2-диметилацефенантена-1,2 (XIII). Приведены данные УФ-спектра для II. Нагревают I с Cu (Szmuszkovicz, Modest, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 577), сублимат обрабатывают пикриновой к-той в ацетоне и получают пикрат II, т. пл. 239—240°. Хроматографированием пикрата II на Al_2O_3 в C_6H_6 выделяют II, т. пл. 232—233° (из этилацетата). Смешивают 0,91 г III, 1,01 г IV, 10 мл CH_3OH и 1 мл $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ в 5 мл CH_3OH и получают V, выход 50%, т. пл. 189—191° [из $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$]. Нагревают 1 мин. при 125° 0,35 г V и 0,32 г VI, добавляют 0,25 г хлоранила и нагревают еще 5 мин. при 125°, плав растворяют в ксилоле и по охлаждению получают VII, выход 93%, т. пл. 310—312° (из диоксана). Аналогично из V и VI в C_6H_6 (2 часа кипячения) получают VIII, выход 68%, т. пл. 210—212°. Кипятят 4 часа 0,14 г VII в 5 мл 2-метоксиэтанола с 50%-ной КОН и подкислением получают IX, т. пл. > 350°; IX · $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, т. пл. > 350°. Нагревают 1 час 0,56 г VII с 10 мл 100%-ной H_3PO_4 при 275°, экстрагируют C_6H_6 и хроматографированием на Al_2O_3 выделяют X, т. пл. 315°. Нагревают 2,5 часа при 244° 3,81 г 1-йоднафталена, 1,63 г 1,5-дибром-2,4-динитробензола и 3 г Cu , экстрагируют C_6H_6 и хроматографированием на Al_2O_3 выделяют XI, выход 40%, т. пл. 212—213° (из CCl_4). Восстанавливают XI SnCl_2 в лед. CH_3COOH , насыщ. HCl -газом, полученное масло диазотируют, нагревают при ~100° и получают X, т. пл. 300—310°. Смесь XII и XIII кристаллизуют из ацетона и получают XII, выход 24%, т. пл. 187—189°. Когда во время кристаллизации начинают образовываться иглы вместе с пластинками, фильтрат упаривают досуха и кристаллизацией из CHCl_3 получают XIII, выход 35%, т. пл. 182—183°. Часть XII см. РЖХим, 1955, 5603. Р. Жюри

77623. Хелографин — N,N-адипил-бис-(3-амино-2,4,6-трийодбензойная) кислота. Половреджану, Гергинов, Истрик (Colègrafinul. Acidul N-N'-adipil-bis (3-amino-2,4,6-triiodbenzoic). Polovrăgeanu I., Gherghinof Ruja, Istric E.), Farmacia (Rmîn), 1958, 6, № 2, 187—190 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

Синтезирован новый контрастный препарат для внутривенного применения при рентгеновском исследовании

дования внутри- и внепеченочных желчных путей [3-НООС-2,4,6- $\text{I}_3\text{C}_6\text{HNNHOC}(\text{CH}_2)_2$] (I), названный хелографиним. Синтез осуществляют взаимодействием $\text{ClOC}(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$ (II) с двумя молекулами 3-НООС-2,4,6- $\text{I}_3\text{C}_6\text{HNNH}_2$ (III). 0,5 моля III растворяют при кипячении в 1250 мл безводн. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (IV), в течение 30 мин. прибавляют 0,25 моля II в 45,5 мл IV, нагревают при 130–132° 3 часа, осадок растворяют в метанольном NaOH, пересаживанием HCl-газом выделяют I, выход 78%, т. пл. 300° (разл.). Растворимость Na-соли I в воде 32,5%. Растворимость соединения I с метилглюкамином равна 30%. Токсичность равна 3,2 г/кг. В. Скородумов

77624. Амидоксимы, производные п-амино-о-галогенбензойных кислот. Стойческу-Кривец, Мэндэшеску (Amidoxime derivate din acizii p-amino-o-halogenobenzoici. Stoicescu-Crivetz L., Măndășescu L., Studii și cercetări științ. Acad. RPR Fil. Iași Chim., 1956 (1957), 7, № 2, 117–121 (рум.; рез. русск., франц.)

При поисках новых противотуберкулезных препаратов синтезированы 2-R-4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_3\text{C}(\text{NH}_2) = \text{NOH}$ (I) (здесь и далее а R = Cl, б R = Br), а также 2-R-4- $\text{NH}_2\text{C}(=\text{NOH})\text{C}_6\text{H}_3\text{COOCH}_3$ (II), по схемам: 2-R-4- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO} \rightarrow$ 2-R-4- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH} = \text{NOH}$ (II) \rightarrow 2-R-4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_3\text{CN}$ (IV) \rightarrow I; 2-R-4- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH} \rightarrow$ 2-R-4- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOCH}_3$ (V) \rightarrow 2-R-4- $\text{CNC}_6\text{H}_3\text{COOCH}_3$ (VI) \rightarrow II. Нагреванием IIIa с $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ по ранее описанному методу (Lach B., Ber., 1884, 17, 1571) получают IVa, т. пл. 199–200° (из водн. сп.). Аналогично синтезируют IVб, т. пл. 210–211°. IVa и NH_2OH (VII) в спирте нагревают в запаянной трубке 10 час. при 70° (см. Krone W., Ber., 1891, 24, 834), с выходом 100% получают Ia, т. пл. 182° (разл.; из сп.). Аналогично получают Ib, т. пл. 184°. Р-цией Зандмейера из Va синтезируют VIa, выход 30%, т. пл. 92°, а из Vб получают VIб, т. пл. 93°. Нагреванием насыщ. спирт. р-ра VIa с водн. р-ром VII в запаянной трубке 10 час. при 70°, выпариванием при ~100° выделяют IIa, т. пл. 139°. Аналогично получают IIб, т. пл. 119°. В. Скородумов

77625. Взаимодействие хлороксалимидов с ароматическими аминами. Папафил, Папафил, Маквей (Reacții între clorurile oxalimidelor și amine aromatice. Papafil Eug., Papafil M., Macovei V.), An. științ. Univ. Iași., 1956, Sec. 1, 2, № 1–2, 251–256 (рум.; рез. русск., франц.)

С целью получения реагентов для открытия и определения некоторых металлов в виде комплексных соединений, а также с целью испытания бактерицидной активности, взаимодействием ArNH_2 (I) с $\text{ArN}=\text{C}(\text{Cl})-\text{C}(\text{Cl})=\text{NAr}$ (II) синтезированы $\text{ArN}=\text{C}(\text{NHAr}')-\text{C}(\text{NHAr}')=\text{NAr}$ (III). II получают действием PCl_5 на ArNHCOCONHAr . 15 г II, Ar = C_6H_5 , и 49 г I, Ar' = $= 2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, в 150 мл C_6H_6 нагревают при ~100° 3 часа, по охлаждению фильтруют. От фильтрата с паром отгоняют р-ритель, из бензольного р-ра затвердевший остаток лигроином осаждают III, Ar = C_6H_5 , Ar' = $= 2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (IIIa), выход 58%, т. пл. 169–170° (из сп.). Аналогично получают III (приводятся Ar, Ar', время нагревания в час., выход в %, т. пл. в °C): C_6H_5 , 3- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 3, 45,87, 137 (из сп.); C_6H_5 , 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 6,5, 66,26, 183 (из бзл.); 2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 3- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 12, 26, 139 (из сп.); 2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 6,5, 64,6, 135–137 (из лигр.-бзл.). IIIa оказался пригодным в качестве реагента для колориметрич. определения Cu.

В. Скородумов

77626. Восстановление шиффовых оснований. II. Бензгидриламины и соединения, родственные им по структуре. Билман, Дай (Reduction of Schiff bases. II. Benzhydrylamines and structurally related

compounds. Billman John H., Tai Kwang M.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 535–539 (англ.)

Описан новый способ получения вторичных аминов $\text{R}(\text{R}')\text{CHNHR}''$ (I) восстановлением соответствующих шиффовых оснований $\text{R}(\text{R}')\text{C}=\text{NR}''$ (II) с помощью LiAlH_4 . В ходе работы улучшен известный способ (Ber., 1910, 43, 2476; 1913, 46, 2718) получения II и получены производные I: ацетаты (А), фенилуретаны (Ф), хлоргидраты (ХГ). Нагревают несколько часов амин с кетоном в присутствии ZnCl_2 или 48%-ной НВг и получают II (указаны R, R', R'', время р-ции в час., выход в %, т. пл. °C): C_6H_5 , C_6H_5 , C_6H_5 , 4,66, 81, 113–114 (из сп.); C_6H_5 , C_6H_5 , $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, 5,25, 78,5, 75 (из сп.); C_6H_5 , $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, C_6H_5 , 6, 73, 71–71,5 (из CH_3OH); $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, C_6H_5 , 2,5, 76, 93,5–94 (из CH_3OH); C_6H_5 , C_6H_5 , $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$, 3, 80, 92,5–93 (из сп.); C_6H_5 , C_6H_5 , 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, 2,5, 50,8, 93,5–94 (из CH_3OH); C_6H_5 , C_6H_5 , нафтил-1, 8,74, 136–136,5 (из сп.); $\text{R}(\text{R}')\text{C} = 9\text{-фторенилиден}$ (далее $\text{R}(\text{R}')\text{C}$ те же), R' = C_6H_5 , 2, 75, 88,5–90 (из петр. эф.); R' = $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 3,5, 80,5, 122,5–123 (из сп.); R' = $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, 4,5, 76, 135–136 (из сп.); R' = $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$, 3,5, 71, 147–147,5 (из петр. эф.); R' = 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, 3,5, 28, 108–108,5 (из сп.); $\text{R}(\text{R}')\text{C} = 9\text{-ксантгидрилиден}$ (далее же), R' = C_6H_5 , 12, 38, 131–132 (из бзл.-петр., эф.); $\text{R}(\text{R}')\text{C} = 9\text{-антрилиден}$ (далее те же), R' = C_6H_5 , 3,5, 74,3, 202–203 (из бзл.-петр. эф.); R' = $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, 3, 70, 164–165 (из бзл.-петр. эф.); R' = $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$, 4, 71,5, 197,5–199 (из бзл.-петр. эф.); R' = 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, 4, 49,5, 146–147 (из бзл.-петр. эф.). Нагревают до кипения 25 мл 1 M р-ра LiAlH_4 (0,025 моля), разбавленного 200 мл абс. эфира, прибавляют по каплям 0,05 моля II в 100 мл абс. эфира, кипятят, по охлаждению добавляют воды, подщелачивают и из органич. слоя выделяют I (указаны R, R', R'', время р-ции в мин., выход в %, т. пл. в °C, производные, их выход в %, т. пл. в °C): C_6H_5 , C_6H_5 , C_6H_5 , 50, 77,1, 57 (из сп.), А, 98, 84,5–85, Ф, 75, 118–118,5, ХГ, —, 201–203 (разл.); C_6H_5 , C_6H_5 , $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, 50, 84,3, 81 (из сп.), А, 94, 100,5–101, Ф, 64, 132–133, ХГ, —, 191–192 (разл.); C_6H_5 , $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, C_6H_5 , 70, т. кип. 187–189°/1 мм, 80, ХГ, —, 140–141 (разл.); $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, C_6H_5 , 140, т. кип. 208–210°/1 мм, 86; C_6H_5 , C_6H_5 , $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$, 80, 93,5, 89,5–90 (из сп.-ацетона), А, 78, 98–98,5, ХГ, —, 176–178; C_6H_5 , C_6H_5 , 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, 60, 93,5, 91,5–92 (из эф.); C_6H_5 , C_6H_5 , нафтил-1, 420, 80,8, 109,5–110 (из CH_3OH); $\text{R}(\text{R}')\text{CH} = 9\text{-фторенил}$ (далее $\text{R}(\text{R}')\text{CH}$ те же), R' = C_6H_5 , 150, 94,2, 121 (из петр. эф.), А, 93, 177–177,5, Ф, 55, 165–165,5, ХГ, —, 222–223,5 (разл.); R' = $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 150, 86,6, 123,5–124 (из сп.), А, 95, 160–161, Ф, 72, 174,5–176, ХГ, —, 217–219 (разл.); R' = $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, 360, 72, 134,5–135 (из $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), А, 87, 125–126, Ф, 68, 177–178,5, ХГ, —, 214–216,5; R' = $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$, 420, 71, 115–116 (из $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), А, 85, 184–185, Ф, 78, 170–171, ХГ, —, 192–193; R' = 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, 80, 89, 140–140,5 (из эф.); $\text{R}(\text{R}')\text{CH} = 9\text{-ксантгидрил}$, R' = C_6H_5 , 240, 70,6, 97–97,5 (из петр. эф.), Ф, 73, 214–215, ХГ, —, 248–251 (разл.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 14419.

77627. О некоторых производных 3-бензилтетроновой кислоты. Сообщение I. Производные тетроновой кислоты. Рейхерт, Шефер (Über einige Derivate der 3-Benzyltetronsäure. I. Mitteilung Tetronsäurederivate. Reichert Benno, Schäfer H.), Arch. Pharmazie, 1958, 291/63, № 2, 100–105 (нем.)

В поисках в-в, обладающих анальгетич. действием, синтезирован ряд производных 3-бензилтетроновой к-ты общей ф-лы $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{CH}_2\text{OCO}$ (I), где R = OH (Ia), замещенных в положения 4 (I б R = Cl, в R = OCH_3 , г R = $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, д R = NHC_6H_5 , е R = $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$, ж R = OCOC_6H_5 ,

з $R = \text{O}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$, и $R = \text{O}(\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$, к $R = \text{O}(\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2,4})_2$, а также ряд неорганич. и органич. солей Ia. К р-ру 200 г бензилацетоуксусного эфира в 270 мл CHCl_3 при т-ре от -5 до 0° прибавляют р-р 160 г Br_2 и 80 мл CHCl_3 , через 1 час при 20° отгоняют CHCl_3 , остаток нагревают 2 часа при $120-140^\circ$, отгоняют в вакууме побочные продукты и выделяют Ia, выход 66%, т. пл. $167,5^\circ$. 190 г Ia растворяют при кипении в 400 мл *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (II), прибавляют р-р 54 г CH_3ONa в 150 мл II при $40-80^\circ$ и выделяют Na-соль Ia, выход 78%. Из 20 г Ia, 10 мл $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ и 100 мл воды получают Mg-соль Ia, выход 18,9 г. Получены следующие соли Ia с аминами (приведены амин, выход соли в %, т. пл. в $^\circ\text{C}$): *n*-пропиламин, 92, $105-107$; дибутиламин, 85, $115-116$; циклогексиламин, 83, 162 ; пиперидин, 86, $125-126$; α -аминопиридин, 68, $96-98$; морфолин, —, —; диметиламиноэтанол, 62, —; диэтианоламин, —, —; папаверин, —, $69-71$; α, α -диметил- β -диэтиламинопропиловый эфир *n*-аминобензойной к-ты, —, $50-52$. К р-ру 95 г Ia в 250 мл CHCl_3 постепенно прибавляют при 100° 105 г PCl_5 и перегонкой в вакууме выделяют Ib, выход 19,4%, т. кип. $138-142^\circ/1$ мм, т. пл. $59-60^\circ$. При действии на Ib CH_3OH получают Ic. К р-ру 85 г Ia в 250 мл 2 н. NaOH прибавляют 70 г $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, нагревают 1 час при 40° , прибавляют 500 мл 1 н. NaOH и через 1 час при 100° извлекают CHCl_3 Ic, т. кип. $180-182^\circ/2$ мм. Из р-ра 4,4 г Ib в 20 мл 60%-ной HBr через 1 час при 20° выделяют Ia, выход 3,8 г. К кипящему р-ру 26,5 г Id в 65 мл толуола прибавляют 7,5 г Na_2O в 15 мл толуола и через 0,5 часа кипячения прибавляют еще 15 г β -диметил-аминоэтилхлорида в 40 мл толуола; через 5 час. кипячения выделяют Ie, выход 34%, т. пл. $104-105^\circ$ (из дибутилового эфира); хлоргидрат Ie, т. пл. $184,5-185,5^\circ$. Из получен по Шоттен-Бауману, т. пл. $109-110,5^\circ$. Из 1,9 г Ia в 25 мл 2 н. KOH и 3,5 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl}$ получают Iz, т. пл. 78° (из CH_3OH). Р-р 5 г Ia в 10 мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ прибавляют в р-р 5 г *n*- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ в 10 мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ и выделяют Ij, выход 3,2 г, т. пл. 152° (из ацетона- CH_3OH). Р-цией 1,9 г Ia с 2,5 г 2,4 $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCl}$ в $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ получают Ik, т. пл. 210° (разл.). Взаимодействие Ib с Na-производным диметиламиноэтанола приводит к образованию смолистого в-ва вместо Ig. Показано, что Ij-к не обладают заметным терапевтич. эффектом.

Т. Краснова
77628. О получении производных 5-бромфурана, обладающих вероятной туберкулостатической и бактериостатической активностью. Иванов, Додова (On the preparation of 5-bromofuran derivatives with probable tuberculostatic and bacteriostatic activity. Ivanov Chavdar, Dodova Maria), Докл. Болг. АН, 1957, 10, № 6, 477-480 (англ.; рез. русск.)

С целью изучения влияния замены NO_2 -группы в производных 5-нитрофурфуrolа атомом Br на их фармакологич. активность синтезированы, исходя из ацилгидразидов и 5-бромфурфуrolа [т. пл. $80-82^\circ$; тиосемикарбазон, выход 73,2%, т. пл. $166-168^\circ$ (из воды); содержит $3\text{H}_2\text{O}$] его ацилгидразоны 5- $\text{BrC}_4\text{H}_2\text{OCH}=\text{NNH-COR}$ (I), а из гидразида 5-бромфурфуралкарбоновой-2 к-ты (т. пл. $134-135^\circ$) и карбонильных соединений, получен ряд (5-бромфуроил-2)-гидразонов 5- $\text{BrC}_4\text{H}_2\text{OCH}=\text{NNH-R}$ (II) [перечисляются полученное в-во (в скобках R), выход в %, т. пл. в $^\circ\text{C}$ (разл.; из сж.)]: I (4-пиридил), 68, $210-214$; I (CH_2CN), 78,4, $170-173$; I ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-2$), 64,9, $228-232$; I (5- $\text{BrC}_4\text{H}_2\text{O}$), 55, $175-179$; I ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}$), 66,2, $88-91$; II (CHC_6H_5), 40,9, $162-165$; II ($\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4$), 65,4, $159-162$; II ($\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}-2$), 71,5, $194-197$; II ($\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NHCOCCH}_3-4$), 96,9, $276-280$; II [$\text{CHC}_6\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2-4$], 59,5, $153-155$; II ($\text{CHCN}=\text{CHC}_6\text{H}_5$), 78,4, $208-210$; II ($\text{CHC}_4\text{H}_9\text{O}$), 73,6, $197-200$; II, ($\text{CHC}_4\text{H}_9\text{O}-\text{NO}_2-5$), 61,2, $225-228$; II [$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$], 42,3, $158-160$; II ($\text{CHC}_5\text{H}_{11}\text{O}_5$), 65, $178-183$. В. Зарецкий

16 Заказ 1051

77629. Реакция хлора с тетрагидро-2-метилефураном. Анселл, Томас (The reaction of chloride with tetrahydro-2-methylenefuran. Ansell M. F., Thomas D. A.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1163-1167 (англ.)

Изучено взаимодействие 2-метилтетрагидрофурана (I) с Cl_2 , приводящее к получению 2,3-дихлор-2-метилтетрагидрофурану (II), 2-хлортетрагидрофурфурилхлориду (III), 2-хлор-2-метилтетрагидрофурану (IV) и тетрагидрофурфурилхлориду (V). Предполагено, что III, образовавшийся из I и Cl_2 , отщепляет HCl, катализирующий изомеризацию I до 5-метил-2,3-дигидрофурана (VI). Присоединение Cl_2 или HCl к VI приводит к образованию II или IV соответственно. I, присоединяя HCl, превращается в V. С CH_3MgBr (VII), II, III и IV образуют 3-хлор-2,2-диметилтетрагидрофуран (VIII), 2-метилтетрагидрофурфурилхлорид (IX) и 2,2-диметилтетрагидрофуран (X) соответственно. На расщепляет VIII, V и IX, образуя 4-метилпентен-3-ол-1 (XI), пентен-4-ол-1 (XII) и 4-метилпентен-4-ол-1 (XIII). Правильность подобного механизма р-ции подтверждена наличием среди конечных продуктов р-ции X, XI, XII и XIII, а также встречным синтезом X из I. С целью идентификации осуществлен также встречный синтез XIII из 3-бром- (XIV) и 3-хлор-3-метилтетрагидропирана (XV), полученных действием LiAlH_4 на 2,3-дибром- (XVI) и 2,3-дихлор-3-метилтетрагидропиран (XVII) соответственно. 480 г V прибавляют к р-ру 448 г KOH в 1 л диэтиленгликоля, при $105-115^\circ$ в смесь пропускают N_2 и перегонкой получают I, выход 75%, т. кип. $101-102^\circ$, n_D^{20} 1,4485. Р-р 2 молей I в 180 мл CH_2Cl_2 (XVIII) прибавляют к р-ру 1,9 моля Cl_2 в 250 мл XVIII при -50° ; полученный р-р прибавляют к р-ру VII (из 2,6 г атома Mg) в 600 мл эфира, кипятят, отделяют осадок, фильтрат через 1 час выливают на лед и верхний слой разгоняют. Получают 5 г X (т. кип. $88-92^\circ$, n_D^{20} 1,4100-1,4108), 130 г продукта «А» (т. кип. $142-151^\circ$, n_D^{20} 1,4463-1,4510) и 44 г продукта «Б» (т. кип. $25-55^\circ/0,3$ мм, n_D^{20} 1,4630-1,4750), из которого перегонкой выделяют смесь дихлордиметилтетрагидрофуранов, т. кип. $64-65^\circ/4$ мм n_D^{20} 1,4839. Из 12 г «А» получают 4,6 г смеси VIII и IX, т. кип. $139-143^\circ$, n_D^{20} 1,4458; остаток 118 г расщепляют Na и выделяют 22 г XII, т. кип. $138-139^\circ$, n_D^{20} 1,4290, α -нафтилуретан (HVI) XII, т. пл. $62,5-63^\circ$, и 81 г смеси XI и XIII, т. кип. $153-156^\circ$, n_D^{20} 1,4427-1,4444; HVI XI, т. пл. $85-86^\circ$. В р-р 74 г I в 200 мл эфира при т-ре от -60 до -65° пропускают 0,88 моля сухого HCl, смесь прибавляют к VII (из 31 г Mg) в 300 мл эфира и через 1 час выделяют X, выход 52%, и V, выход 12%, т. кип. $147-153^\circ$, n_D^{20} 1,4548-1,4552. V расщепляют Na и выделяют XII. Аналогично из VI получают X. Р-р XVI или XVII (из 0,6 моля 5-метил-3,4-дигидро-2H-пирана) кипятят в 120 мл эфира с 0,18 моля LiAlH_4 в 300 мл эфира и через 1 час выделяют перегонкой XIV, выход 71%, т. кип. $67-72^\circ/20$ мм, n_D^{20} 1,4902-1,4904, или XV, выход 70%, т. кип. $66-69^\circ/37$ мм, n_D^{20} 1,4553. Кипятят XIV или XV с 19 г Na в 50 мл эфира, через 2 часа смесь разгоняют водой и выделяют XIII (из XIV выход 65%, из XV 85%), т. кип. $67,5-68^\circ/19$ мм, n_D^{20} 1,4372; HVI XIII, т. пл. $52-53^\circ$ (из петр. эф.).

Т. Краснова
77630. Фурановые аналоги халконов; синтез и реакции с ацетоуксусным эфиром. Хансон (Analogues furaniques des chalcones synthèse et réaction avec l'ester acetyl-acétique. Hanson G. A.), Bull. Soc. chim. belges, 1958, 67, № 3-4, 91-95 (франц.)

Конденсацией фурфуrolа (I) с ароматич. кетонами или 2-ацетилфурана с ароматич. альдегидами синтезированы β -(фурил-2)-(IIa), β -(фурил-2)-*n*-метокси-(IIb) и β -(фурил-2)-*n*-метил-(IIв)-акрилофеноны или 3-фенил-(IIIa), 3-анизил-(IIIб) и 3-(*o*-метоксифенил)-

(IIIв)-1-(фурил-2)-пропен-2-оны. При нагревании (30 мин., 100°) с ацетоуксусным эфиром в спирте в присутствии 10%-ного NaOH IIa—в превращаются в (здесь и далее указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C (из сп.)) 3-фенил-(64,5, 83—90), 3-анизил-(56, 85—86) и 3-п-толил-(51, 98—100)-5-(α -фурил)-6-карбэтоксиклогексен-2-оны, а IIIa—в превращаются в 5-фенил-(78,5, 105—107), 5-анизил-(70, 105—107) и 5-(α -метоксифенил)-85, 109—111)-3-(α -фурил)-6-карбэтоксиклогексен-2-оны. К р-ру 6 г ацетофенона и 4,8 г I в 20 мл спирта приливают 5 мл 10%-ного NaOH, через 30 мин. приливают 75 мл воды и извлекают эфиром IIa, выход 65%, т. кип. 196°/15 мм. Аналогично получают IIб, 81, 79; IIв, 75, 67; IIIa, 71, 89; IIIб, 74, 91—82; IIIв, 70, 85.

Д. Витковский

77631. Действие гидросиламина на основания Манниха, полученные из фурурилендацетона. Андриано, Паппалардо (Azione dell'idrossilamina sulle basi di Mannich da furfurilidenacetone. Andrisano Renato, Pappalardo Giovanni), Gazz. chim. ital., 1958, 88, № 2, 174—183 (итал.)

5-R-1-(фурил-2)-пентеноны-3 (Ia—г, где а R = N(CH₃)₂, б R = N(C₂H₅)₂, в R = N-пиперидил, г R = N-морфолинил), подобно основаниям Манниха, производным бензилидендацетона, дают низкотемпературные (IIa—г) и высокотемпературные (IIIa—г) оксимы. Йодметилаты (ИМ) IIa—г при нагревании с 5%-ным NaOH превращаются в 3-[β -фурил-2)-винил]- Δ^2 -изоксазолин (IV), синтезированный иначе из оксима фуриларилового альдегида (V) и этилена. IIIa—г при аналогичной обработке дают неидентифицируемые продукты. 10 г хлоргидрата Ia, 30 мл воды и 5,5 г NH₂OH·HCl нагревают при 50—60°, приливают по каплям 2,6 г соды в 40 мл воды, нагревают 15 мин. при 60°, вливают в 130 мл 2,5%-ного NH₄OH, извлекают эфиром, вытяжку разбавляют (1:1) петр. эфиром, отделяют IIIa, т. пл. 133° (из сп.), ИМ, т. пл. 187° (из CH₃OH); маточный р-р упаривают и получают IIa, т. пл. 89—90° (из эф.-гексана); ИМ, т. пл. 158° (из CH₃OH). Аналогично получают (указаны в-во и т. пл. в °C): IIIб, 131 (из ацетона), ИМ, 135; IIб, 97 (из сп.), ИМ, 112—113; IIIв, 152 (из сп.), ИМ, 183; IIв, 105—107 (из 70%-ного сп.), ИМ, 181—182; IIIг, 141 (из сп.), ИМ, 189, IIг, 114—115 (из разб. сп.), ИМ, 167. К р-ру 4 г V в 30 мл эфира постепенно при —5° добавляют 4,5 г NOCl в 140 мл эфира, оставляют на 4 часа при 5°, декантируют, разбавляют петр. эфиром, извлекают 15%-ным р-ром соды, в высушенный р-р пропускают (6 час.) этилен, через 12 час. отгоняют р-ритель и получают IV, выход 0,15 г, т. пл. 118° (из 70%-ного сп.). Д. Витковский

77632. Фуроил-3-ацетон. Вольф, Бер (Furoyl-(3)-acetone. Wolf Leopold, Beer M.), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 7, 164 (нем.)

С целью исследования влияния π -электронов заместителей на стабильность металл. комплексов 1,3-дикетонанов аналогично известному (фуроил-2)-ацетону (I), т. пл. 30—31°, синтезирован (фуроил-3)-ацетон (II). Фуранкарбонную-3 к-ту (III) получают из фурантетракарбонной к-ты через этиловый эфир III (IV). Конденсацией IV с ацетоном при действии NaNH₂ получают II, выход 29%, т. пл. 67,5—68°. Т-ра плавления медного комплекса I (V) 223—224° (разл.), II (VI) 224—225° (разл.). Т-ра плавления смесей V и VI, взятых в отношении 1:1, на 15° ниже т-ры плавления чистых комплексов. Л. Лукашина

77633. Реакции диазокетон. III. Взаимодействие диазоацетона с фураном и его гомологами. Новый несложный синтез окта-3,5-диендиона-2,7. Новак, Шорм (Reakce diazoketonu. III. Reakce diazoacetonu s furanem a homology nová jednoduchá syntéza okta-3,5-dien-2,7-dionu. Novák Jiří, Šorm Fran-

tišek), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1693—1698 (чешск.)

В процессе изучения возможности использования диазоацетона (I) для синтезов проведена р-ция I с фураном (II) и его гомологами в мол. соотношении 1:1. Р-ция сопровождается выделением N₂ и раскрытием кольца II. С II образуется гептадиен-2,4-он-6-аль-1 (III), с сиваном (IIa) образуется октадиен-3,5-дион-2,7 (IV), а с 2,5-диметилфураном (IIб) образуется 4-метилоктадиен-3,5-дион-2,7 (V). Р-ция, по-видимому, протекает через промежуточное образование производного 2-оксабицикло-[0,1,3]-гексена-3. I и II нагревают с Cu-порошком в автоклаве (15 мин., 90°) и из фракции с т. кип. 70—90°/0,4 мм выделяют III, выход 43%, т. пл. 42°; бис-динитрофенилгидразон, т. пл. 207° (из CH₃NO₂); бис-семикарбазон, т. пл. 187°; из III после 3 час. кипячения с водн. р-ром K₃Fe(CN)₆ и CH₃COOK получают гексадиен-1,3-он-5-карбонную-1 к-ту (VI), выход 52%, т. пл. 145° (из воды), которая под действием NaBrO на холоду дает транс, транс-муконовую к-ту (VII), выход 70%, т. пл. 303° (из воды). VII получают также непосредственно окислением III NaBrO. Гидрирование III над PtO₂ в спирте дает гептадион-6-аль-1, т. кип. 98—102°/15 мм, а над скелетным Ni (120 ат) дает гептадиол-1,6, т. кип. 80°/0,3 мм. Р-цию I с II проводят прибавлением смеси компонентов к кипящей взвеси Cu в IIa, выход IV 39%, т. пл. 127° (из CH₃OH). Аналогично из I и IIб получают V, выход 38%, т. кип. 93—96°/0,3 мм, т. пл. 38°. Этиловый эфир диазоуксусной к-ты в аналогичных условиях также раскрывает фурановое кольцо в IIa и при этом образуется этиловый эфир VI, т. кип. 105—115°/12 мм; семикарбазон, т. пл. 162° (из сп.). Сообщение II, см. РЖХим, 1958, 50339. J. Kovář

77634. Разложение DL-2-оксиметил-2,3-дигидро-4H-пирана, модельного углевода, до рацемической смеси, родственной D-глицериновому альдегиду. Целинский, Эйхель (Degradation of DL-2-hydroxymethyl-2,3-dihydro-4H-pyran, a model carbohydrate, to racemic mixtures related to D-glyceraldehyde. Zelinski Robert, Eichel Herman J.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 462—465 (англ.)

Изучалось превращение DL-2-оксиметил-2,3-дигидро-4H-пирана (I) в рацемич. смеси в-в, энантиоморфы которых родственны D-глицериновому альдегиду. Так, из I получены 1,4-пентандиол (II) и 1,2-гександиол (III). Восстановлением толуолсульфоната I (IV) LiAlH₄ получен 2-метил-2,3-дигидро-4H-пиран (V), образующий при окислении H₂O₂ 6-метилтетрагидропирандиол-2,3 (VI), при периодатном окислении VI образуется 4-оксисаентаналь (VII), который был восстановлен NaBH₄ до II. I при гидратировании образует 6-оксиметилтетрагидропиранол-2 (VIII), при восстановлении которого получается 1,2,6-гексантириол (IX). IX был превращен в 2,2-диметил-4-(4-оксипентил)-диоксолан (X). Толуолсульфонат X (XI) был восстановлен LiAlH₄ до 4-бутил-2,2-диметилдиоксолана (XII). Гидролизом XII получен III. I получают гидрированием 2,3-дигидро-4H-пиранальдегида-2 NaBH₄. К р-ру 0,15 моля I, 0,2 моля n-CH₃C₆H₄SO₂Cl в 35 мл эфира при —15° добавляют 25 мл C₆H₅N, через 96 час. при 5° разбавляют двойным объемом воды со льдом, при 0—5° подкисляют 10%-ной HCl и выделяют IV, выход 32%, т. пл. 45—45,5° (из эф.). Р-р 0,28 моля IV в 350 мл абс. эфира добавляют за 2 часа к р-ру 0,3 моля LiAlH₄ в 100 мл эфира в N₂, кипятят 4 часа, добавляют 50 мл воды и получают V, выход 31%, т. кип. 76—80°/737 мм, n_D²⁵ 1,4314. Смесь 0,015 моля V и 7 мл 0,2 н. HCl кипятят 2,5 часа, подщелачивают 0,5 н. NaOH до pH 7—8, экстрагируют эфиром и получают 6-метилтетрагидропиранол-2, выход 30%, т. кип. 61—62°/6 мм, n_D²⁵ 1,4482. К 0,043 моля V при охлаждении добавляют 1,2 мл 0,5%-ного р-ра OsO₄

в трет-С₄H₉ОН и 33 мл р-ра Н₂O₂ в трет-С₄H₉ОН, через 12 час. (5°), удаляют р-ритель при 20° и 5 мм рт. ст., остаток экстрагируют циклогексаном и получают VI, выход 41%; 2,4-динитрофенилоказон VI, т. пл. 243—245°, 0,015 моля VI и 12,4 г Н₂O₄ в 120 мл воды оставляют на 12 час. при 18—20°, нейтрализуют Sr(OH)₂ и выделяют VII, выход 26%, т. кип. 37—41°/5 мм, n_D²⁵ 1,4352. VII при восстановлении NaBH₄ образует II, т. кип. 220°/735 мм, n_D²⁵ 1,4461. 0,088 моля I кипятят 1 час с 50 мл 0,2 н. HCl, р-р образовавшегося VIII подщелачивают K₂CO₃, перемешивают с 0,1 моля NaBH₄, через 12 час. подкисляют HCl до pH 7, упаривают в вакууме до 10 мл и выделяют IX, выход 25%, т. кип. 172°/3 мм, n_D²⁵ 1,4754. 0,015 моля IV и 1,2 г Na₂SO₄ обрабатывают 15 мл 1%-ного HCl в абс. ацетоне и через 16 час. выделяют X, выход 67%, т. кип. 118°/5 мм, n_D²⁵ 1,4432. Из 0,086 моля X и 0,095 моля n-CH₃C₆H₄SO₂Cl в 30 мл C₆H₅N при 40° получают 2,7 г XI. XI в 10 мл абс. эфира добавляют к р-ру 0,026 моля LiAlH₄, кипятят 5 час., обрабатывают 3 мл воды и получают 0,5 г XII, т. кип. 47—48°/5 мм, n_D²⁵ 1,4349. XII было получено также из 0,17 моля III с 2 г Na₂SO₄ и 20 мл 1%-ного HCl в ацетоне. 0,0019 моля XII, 10 мл 2%-ной H₂SO₄ кипятят 2 часа, нейтрализуют Ba(OH)₂ и получают III, выход 67%, т. кип. 140°/760 мм, n_D²⁵ 1,4400.

Л. Лукашина

77635. Некоторые дальнейшие реакции 2,6-диметил-4-пирона. Вудс (Some further reactions of 2,6-dimethyl-4-pyrone. Woods L. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1440—1442 (англ.)

При конденсации 2,6-диметилпирона-4 (I) с фурфуролом, м-нитробензальдегидом, о-хлорбензальдегидом и пиценоналем получены соответствующие моноарилметиленовые производные I (IIa—r). При хлорировании II происходит образование дихлорпроизводных II (IIIa—v), исключение составляет IIr, образующий трихлорид (IIIr). С CH₂(CN)₂ (IV) I дает 4-(дицианометил)-4Н-пиран (V), который был гидролизован до двусосновой к-ты (VI), охарактеризованной диферацильным производным (VII). Ацилированием I коменовой к-той (VIII) получен 2,6-диметил-3-коменилпирон-4 (IXa), янтарной к-той (X) получен 2,5-бис-(2,6-диметил-4-оксо-4Н-пиранил-3)-фуран (IXb), леулиновой к-той получен 8-окса-5,9-диметилбикло-[5,4,0]-ундека-1(7),5,9-триендион-2,11 (IXв) и фталевой к-той получен 3,3'-фталойл-бис-(2,6-диметилпирон-4) (IXr). При восстановлении IXб, в, г KВН₄ происходит восстановление активной карбонильной группы с образованием соответствующих производных (XI, XII, XIII). Карбонильная группа пиронного кольца не восстанавливается. К р-ру 2 г КОН в 50 мл абс. CH₃OH добавляют 0,05 моля I и 0,05 моля альдегида, через 24 часа при 20° отделяют осадок, растворяют в 250 мл воды и 10 мл конц. HCl и получают [приведено в-во, выход в %, т. пл. в °C (из абс. сп.)]: IIa, 57, 204—205; IIб, 100, 166—169; IIв, 84, 190—192; IIг, 73, 226—230. I г II обрабатывают 5 мл SO₂Cl₂ при 20°, через 10 мин. добавляют 50 мл воды и получают [приведено в-во, т. пл. в °C (из абс. сп.)]: IIIa, 103; IIIб, 179; IIIв, 184—189; IIIг, 108—110. 0,05 моля IV, 6,1 г I и 25 мл (CH₃CO)₂O кипятят 45 мин., удаляют CH₃COOH, остаток промывают 50 мл кипящей воды и получают V, выход 7,2 г, т. пл. 190—192° (из гексана). 3,5 г II кипятят 24 часа с 20 мл спирта и 20 мл конц. HCl и получают VI, выход 2 г, т. пл. 259,5—261° (из абс. сп.). Фильтрат от кристаллизации VI кипятят 30 мин. с 1 г NaHCO₃, 5 мл воды, 20 мл спирта и 1 г фенацилбромида, выливают в воду, получают VII, т. пл. 186—188° (из абс. сп.). Смесь 0,1 моля I, 30 г плавящего ZnCl₂, 100 мл ксилола и 0,1 моля VIII (или 0,5 моля X) кипятят 24 часа, ксилол декантируют, остаток нагревают со 100 мл воды + 20 мл конц. HCl и получают IX (при-

ведено в-во, выход в %, т. пл. в °C): IXa, 71, выше 276; IXб, 58, 198—199,5; IXв, 100, 187—190; IXг, 99, 193—195. 2 г IXб—г растворяют в 50 мл абс. CH₃OH, отфильтровывают нерастворившуюся часть, добавляют 3 г KВН₄, через 12 час. подкисляют 10 мл HCl, разбавляют 150 мл воды, экстрагируют C₆H₆ и получают (приведено в-во, выход в %, т. пл. в °C): XI, 15, 130—132; XII, 35, 127—129; XIII, 11, 135.

Л. Лукашина

77636. Распространение метода «термической конденсации» для синтеза кумаринов, не замещенных в положении 4. Жерфаньон, Моло, Менцер (Généralisation de la méthode dite de «condensation thermique» à la synthèse de coumarines non substitués en position 4. Gerphagnon Marie Cécile, Molho Darius, Mentzer Charles), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 11, 1701—1703 (франц.)

Изучавшаяся ранее (С. г. Acad. sci., 1952, 234, 444) «термич. конденсация» (ТК) эфиров β-кетокислот и малоновой к-ты с фенолами может осуществляться и с этоксиметиленималоновым эфиром (I). При ТК I с резорцином (II) получен 3-карбэтокс-7-оксикумарин (III); из I и флороглюцина (IV) получены 5,7-диоксикумарин (V) и 3-карбэтокс-5,7-диоксикумарин (VI); из I и оксигидрохинона (VII) получен 6,7-диоксикумарин (VIII). Выходы при ТК выше, чем в присутствии C₂H₅ONa. Смесь 2,5 г II, 5 г I медленно нагревают и выдерживают при 190—210° 3,5 часа, извлекают кипящей водой и получают III, выход 18%, т. пл. 168° (из сп.). Декарбоксилирование III приводит к умбеллиферону, т. пл. 228°. Смесь 5 г IV и 10 г I быстро нагревают, 1 час выдерживают при 160° и получают V, выход 30%, т. пл. 250° (из воды), диацетат, т. пл. 138°; 5,7-диметоксикумарин (из V и (CH₃)₂SO₄), т. пл. 147,5°. Аналогично (170°, 45 мин.) из I и IV получают VI, выход 28%, т. пл. 300° (разл.). Выход VI, полученного кипячением 5 г III, 10 г I и C₂H₅ONa (из 1 г Na в 45 мл абс. спирта), очень мал. При нагревании 5 г VII и 9 г I при 110—120° 30 мин. образуется VIII, т. пл. 270° (из воды).

М. Горелик

77637. Новые синтетические иодогаранические соединения. Синтезы 6-йод-4-оксикумарина и 6,6'-дийодкумарола. Ковелло, Писконо (Nuovi iodo-organici di sintesi. Sintesi della 6-iodo-4-ossicumarina e del 6,6'-diiododicumarolo. Covello Mario, Piscopo Eugenio), Gazz. chim. ital., 1958, 88, № 1, 101—112 (итал.)

Синтезированы фармакологически интересные 6-йод-4-оксикумарин (I), 6,6'-дийоддикумарол (II) и 2-окси-5-йодацетофенон (III). I получен ацелированием 5-йодсалициловой к-ты (CH₃CO)₂O в C₆H₆ (10 час., 80—81°) в 5-йодацетилсалициловую к-ту, выход 93%, т. пл. 166° (из сп.), хлорангидрид (IV) которой, т. разл. 72—73°, получаемый с 80%-ным выходом ее кипячением 8 час., с SOCl₂ в толуоле, конденсирован с натрмалоновым эфиром (V) в этиловый эфир 6-йод-4-оксикумаринкарбоновой-3 к-ты (VI), гидролизированный в мягких условиях в I; при гидролизе VI в более жестких условиях образуется III. Конденсацией I с CH₂O получен II. Смесь 3 молей V и 1 моля IV в толуоле нагревают 12 час. при 75—80°, продукт отделяют, растворяют при 60—65° в воде, подкисляют разб. HCl (1:1) и получают VI, выход 77%, т. пл. 186—187° (из сп.). 10 г VI, 0,3 л 6%-ного КОН и 0,1 л спирта кипятят 1,5 часа, подкисляют холодной разб. HCl (1:1) до pH 1,5, продукт отделяют, извлекают C₆H₆, кипятят 1 час с 0,3 л 40%-ного спирта, добавляют 60 мл 95%-ного спирта, кипятят 0,5 часа, приливают при 40° 20 мл HCl (1:1), затем 240 мл воды и отделяют I, выход 97,98%, т. пл. 275—276° (разл.; из разб. сп.). Водн. взвесь I размешивают с избытком CH₂O и получают II, выход 100%, т. пл. 307—308° (разл.; из бzl.). 17 г VI и 0,3 л 10%-ного КОН кипятят 10 час., подкисляют разб. HCl до pH 1,5,

продукт перегоняют с паром и получают III, выход 92%, т. пл. 88—89°.

77638. Синтезы замещенных хроменов. Д. Витковский. Синтез 6,7-диметокси-2,2-диметилхромена- Δ^3 (агератохромена). Хюлс (Synthèses de chromènes substitués. Synthèse du diméthoxy-6,7 diméthyl-2,2 Δ^3 chromène (agératochromène). Huls R., Bull. Soc. chim. belges, 1958, 67, № 1—2, 22—32 (франц.).

Синтезирован 6,7-диметокси-2,2-диметилхромен- Δ^3 (I), идентичный природному агератохромену, для чего из 1,2,4-триметоксибензола (II) и хлорангидрида диметилакриловой к-ты (III) получен по Фриделю-Крафтсу 6,7-диметокси-2,2-диметилхромен-4 (IV), причем в зависимости от условий р-ции образуются различные кол-ва ω -изопропилиден-2,4,5-триметокси- (V) и ω -изопропилиден-2-окси-4,5-диметокси- (VI)-ацетофенонов; IV восстановлен LiAlH_4 в эфире (кипчение 3 часа) в 4-окси-6,7-диметокси-2,2-диметилхромен, выход 97%, т. кип. 161°/0,3 мм, дегидратированный нагреванием с Al_2O_3 (10 мин., 150—170°) в I, выход 77%, т. кип. 122°/0,02 мм, т. пл. 47,5° (из CH_3OH), гидрирующийся над скелетным Ni в CH_3OH при 2 ат в 6,7-диметокси-2,2-диметилхромен (VII), т. пл. 60°. Строение IV подтверждено синтезом по Фриделю-Крафтсу из II и хлорангидрида β -бромизовалериановой к-ты; строение V подтверждено озонлизом в 2,4,5-триметоксибензойную к-ту, т. пл. 144° (из воды); строение VI подтверждено превращением при метилировании $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ в V и циклизацией 1 н. NaOH в IV; кроме того, VI дает динитрофенилгидразон (ДНФГ), идентичный ДНФГ IV. При обработке AlCl_3 в смеси с тетрафлорэтаном (48 час., 20°) V также превращается в IV. При каталитич. гидрировании V и VI превращаются в 2,4,5-триметокси- (VIII) (т. пл. 76,5°; ДНФГ, т. пл. 132°) и 2-окси-4,5-диметокси- (т. пл. 62°; ДНФГ, т. пл. 212°)-изовалерианоны. К смеси 0,45 моля AlCl_3 в 0,4 л эфира и 0,3 л II в 0,1 л эфира постепенно приливают 0,3 моля III в 50 мл эфира, оставляют на 12 час. при 20°, разлагают HCl со льдом, из эфирного слоя извлекают 4%-ным NaOH IV, выход 12 г, т. пл. 106° (из бзл.-птр. эф.); ДНФГ, т. пл. 262° (из сп.), и выделяют V, выход 49 г, т. пл. 68° (из бзл.-птр. эф.); ДНФГ, т. пл. 157° (из сп.). При применении 0,1 моля III, 0,1 моля II, 0,3 моля AlCl_3 в смеси 75 мл эфира и 150 мл тетрафлорэтана (48 час., 20°) получают IV, выход 12 г и VI, выход 9 г, т. пл. 86,5°. Приведены кривые УФ-спектров, $\lambda(\text{макс})$ и $\epsilon(\text{макс})$ I и IV—VIII.

77639. Синтез 6,8-диоксифлавона. Гауан, Мак-Гиолла-Риог, Мак-Махон, О'Клейриг, Филбин, Уилер (A synthesis of 6,8-dihydroxyflavone. Gowan J. E., MacGiolla Riogh S. P., MacMahon G. J., O'Cléirigh S., Philbin E. M., Wheeler T. S.), Tetrahedron, 1958, 2, № 1—2, 116—121 (англ.).

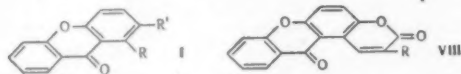
Синтезирован ряд производных флавона (I), в том числе труднодоступный 6,8-диокси-I (II). 10 г 2,4-диметоксифенола нагревают 8 час. при 270° в токе N_2 с 15 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, извлекают эфиром, эфирный слой промывают разб. р-ром щелочи, из которой при подкислении получают 3-бензоил-3,4-дигидро-2,4-диоксо-6-фенил-2Н-пиран, т. пл. 170—172°. Эфирный слой упаривают, хроматографируют на Al_2O_3 , проявляют птр. эфиром, вымывают C_6H_6 -птр. эфиром (3:7) и получают 6,8-диметокси-I (II), выход 0,5 г, т. пл. 148—149 и 152—153° (диморфный). III кипятят 4 часа с HJ в $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ и получают II, т. пл. 274° (разл.; из водн. сп.); диацетат, т. пл. 196—197°. 15 г резорцина и 15 г этилового эфира 3-оксо-2-фенилпропионовой к-ты нагревают 15 мин. в токе N_2 до 270—280°, затем кипятят 6 час. с 20 г $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ и 200 г K_2CO_3 в 1,5 л ацетона, фильтруют, разбавляют 2 л воды, полученный осадок растворяют в эфире, промывают щелочью, упаривают,

хроматографируют (Al_2O_3 , птр. эф.) и получают 7-метокси-3-фенилкумарин, выход 0,7 г, т. пл. 124°, который деметилируют аналогично III и получают 7-окси-3-фенилкумарин, т. пл. 207° (из водн. сп.). 2,3,5-триметоксибензойную к-ту деметилируют HJ в $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (12 час., 60°), приливают к NaHSO_3 и получают 2-окси-3,5-диметоксибензойную к-ту, т. пл. 183°; метиловый эфир, т. пл. 92° (из воды). К замороженной смеси 10 г 2-окси-5-метоксиацетофенона (IV), 120 мл CH_3COOH и 9 мл $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ добавляют 3 мл HNO_3 (d 1,5), через 1 час выливают на лед и получают 3-нитро-IV (V), выход 7,2 г, т. пл. 112° (из CH_3OH); бензоат (Va), т. пл. 105—106°. При окислении V NaOBr получают 2-окси-5-метокси-3-нитробензойную к-ту. V обрабатывают $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ и K_2CO_3 в ацетоне и получают 2,5-диметокси-3-нитроацетофенон, т. пл. 52—53°. 15 г Va, 3 г KOH и 60 мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ встряхивают 72 часа, выливают на лед и HCl и получают бензоил-2-окси-5-метокси-3-нитробензоилметан (VI), выход 4,5 г, т. пл. 124°. Р-р VI в CH_3COOH , содержащей следы HCl, кипятят 45 мин., разбавляют водой и получают 6-метокси-8-нитро-I (VII), т. пл. 196—197° (из CH_3COOH). VII восстанавливают SnCl_2 в р-ре HCl и получают 8-амино-6-метокси-I (VIII), т. пл. 204—205°; ацетат, т. пл. 254—256° (из CH_3OH). VIII кипятят 15 мин. с пикрилхлоридом в спирте и получают пикрил-VIII, т. пл. 236—238°. 0,6 г 5-окси-8-метокси-I, 20 мл CH_3COOH и 2 г уротропина нагревают 6 час. при 100°, разбавляют водой и получают ди-5-окси-8-метоксифлавонил-6-метан, выход 0,15 г, т. пл. 299—300° (из бзл.); диацетат, т. пл. 318—322° (из $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$). К 1 г 5-окси-6-метокси-I (IX), 20 мл воды, содержащей 1,2 г KOH, и 30 мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ за 2 часа добавляют р-р 1,7 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ в 50 мл воды, через 48 час. подкисляют, отделяют IX, добавляют 3 г Na_2SO_3 , 30 мл HCl, нагревают 1 час при 100°, кристаллизуют из CH_3OH и получают неочищ. 8-окси-IX (X); диацетат (XI), т. пл. 199—201° (из CH_3OH). XI нагревают 30 мин. при 100° с р-ром HCl в спирте и получают 5,8-диокси-6-метокси-I (XII), т. пл. 254° (разл.; из водн. сп.). 0,2 г XII встряхивают 30 мин. в 40 мл спирта и 16 мл воды с 2 г K_2CO_3 и 1 мл $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ и получают 5-окси-6,8-диокси-I (XIII), выход 0,12 г, т. пл. 183—184° (из CH_3OH). 0,07 г X кипятят 2 часа с HJ в CH_3COOH и получают 5,6,8-триокси-I, т. пл. 237—239°; ацетат, т. пл. 217—218°. 1 г 5-*n*-толилсульфонил-оксид-1 (XIV) гидрируют 2 часа в 500 мл спирта над 6 г скелетного Ni и получают α -4-оксифлаван, т. пл. 119—120° (из воды), и β -4-оксифлаван, т. пл. 143—144° (из лигр.); ацетат, т. пл. 98°. IX обрабатывают $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ в ацетоне, затем K_2CO_3 и получают 6-метокси-XIV (XV), т. пл. 204—206° (из ацетона), аналогично из XIII получают 6,8-диметокси-XIV, т. пл. 246—247° (из CH_3COOH). XV гидрируют над скелетным Ni и получают 6-метокси-I. Смесь 6 мл тетраэтилпирофосфата, 2,5 г 7-окси-I (XVI) и 10 мл 1 н. NaOH встряхивают 2 часа, разбавляют водой, извлекают эфиром и получают диэтил-(флавонил-7)-фосфат, выход 0,7 г, т. пл. 60—61° (из птр. эф.). 1 г XVI нагревают 3 часа с 4 г POCl_3 , извлекают водой и получают 7-хлор-I, выход 0,8 г, т. пл. 155—157° (из CH_3OH). 5 г XVI обрабатывают 1 час 13 г PBr_3 , экстрагируют водой и получают 7-бром-I, выход 0,4 г, т. пл. 157—158° (из CH_3OH). 2,4-динитрофенилгидразон 2,5-диметоксиацетофенона, т. пл. 170°. Приведены $\lambda(\text{макс})$ производных I.

77640. Исследование в ряду ксантона. Часть II. Получение и реакции 1-формил-2-оксиксантона. Дейвис, Лам, Сушицкий (Studies in the xanthone series. Part II. Preparation and reactions of 1-formyl-2-hydroxyxanthone. Davies J. S. H., Lamb F., Schitzky H.), J. Chem. Soc., 1958, May, 1790—1793 (англ.).

С целью получения структурных аналогов фармако-

логически активных хромонов изучены р-ции 2-оксиксанта (Ia), синтезированного циклизацией 2-кар-



I. неучтенные R = H, а R' = OH, б R' = OCH₃, в R' = OCH₃COCH₃, г R = CHO, R' = OH, д R = R' = OH, е R = CHO, R' = OCH₃COCH₃, ж R = CHO, R' = OCH₃COOH, з R = CH = CHCOOCH₃, R' = CH₃, и R = CH = C(CH₃)COOCH₃, R' = CH₃, к R = OCH₃, R' = OCOCH₃, л R = OCOCH₃, R' = OCH₃, VIII а R = H, б R = CH₃.

боксы-4-метоксидифенилового эфира (II) (получен с выходом 50% при 5-часовом нагревании 62,4 г о-ClC₆H₄COOH и 59,6 г n-CH₃OC₆H₄OH в 320 мл C₅H₁₁OH в присутствии 122 г K₂CO₃ и 0,4 г Cu; из о-FC₆H₄COOH получить II не удалось) под действием смеси CH₃COCl (III) и конц. H₂SO₄ или полифосфорной к-ты (IIIa) с последующим деметилированием образовавшегося 2-метоксиксанта (Ib). При взаимодействии Ia с ClCH₂COCH₃ (IV) получен алкоксикетон (Iв), циклизацию которого под действием H₂SO₄ или ее смеси с CH₃COOH провести не удалось. Формилирование Ia по Даффу или Реймеру — Тиману приводит к 1-формилпроизводному (Iг), строение которого доказывается: 1) образованием при действии H₂O₂ диоксиксанта (Id), дающего метиленовый эфир (т. пл. 212°); дицетат (т. пл. 190°) и диметилпроизводное т. пл. 130° Id; 2) образованием при обработке пироборатом только 2-ацетилпроизводного (т. пл. 191°), а также пониженной активностью 1-OH-группы при взаимодействии с эквимолярным кол-вом (CH₃)₂SO₄ и C₆H₅CH₂Br, что проявляется в образовании 2-монометил-Id (т. пл. 158°) и 2-монобензил-Id (т. пл. 147°). Строение Iг подтверждается циклизацией кетона (Iе) (синтезирован из Iг и BrCH₂COOC₂H₅ (V) под действием C₂H₅ONa с образованием 5-карбэтоксифурано-(3',2'-1,2)-ксанта (VI), а также взаимодействием Iг с (CH₃CO)₂O (VII) или (C₂H₅CO)₂O (VIIa) в условиях р-ции Перкина с образованием α-пироксантионов (VIIIa) и (VIIIб). Гидролиз VI приводит к к-те (VIa), декарбоксилированием которой получен соответствующий фураноксантон (IX), образующийся также побочно при циклизации к-ты (Iж), основным продуктом которой является VIa. Наличие в VIIIa, б ядра кумарина (K), установлено метилированием их в р-ре ацетона действием (CH₃)₂SO₄ до (Iз), т. пл. 135° (из водн. сл.) и Iи, выход 47%, т. пл. 160°, гидролизованных до к-т [т. пл. 212 и 208° (разл.) соответственно]. В противоположность другим K VIIIa, б устойчивы при кипячении в 2 н. NaOH или спирт. р-ре C₂H₅ONa. Взаимодействие Iг с N₂H₄ не затрагивает 9-кетогруппу и приводит к 2-окси-9-кето-1-ксантилальдазину (X). Из р-ра 35 г II в 350 мл III и 5,7 мл конц. H₂SO₄ отгоняют 250 мл III, прибавляют воду и получают Iб, выход 94% [при циклизации II в присутствии IIIa (100°, 1 час) выход Iб 84%], т. пл. 131°. При действии на р-р Iб в ксилоле AlCl₃ (~100°) получают Ia, выход колич., т. пл. 235—236°. Смесь 4,2 г Ia, 2,2 г IV, 13,8 г K₂CO₃ и 100 мл абс. ацетона кипятят 5 час. и получают Iв, выход 70%, т. пл. 150—151° (из сл.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 225° (из C₂H₄Cl₂). Смесь 21,2 г Ia, 98 г уротропина и 0,8 г CH₃COOH нагревают 7 час. (~100°), прибавляют 0,4 л кипящей HCl (1:1), кипятят 10 мин., выливают в 4 л воды и получают Iг, выход 34%, т. пл. 163° (из бзн.); ДНФГ, т. пл. 295° (из анизола); ацетат, т. пл. 186° (из сл.). Iг получен также с выходом 16% при 4-часовом кипячении смеси 1 г Ia, 1,4 г NaOH, 2,1 мл CHCl₃ и 30 мл воды. К смеси 1,2 г Iг, 10 мл пиридина, 0,4 г NaOH и 5 мл воды в течение 0,5 часа прибавляют 11,3 мл 6%-ной H₂O₂. Приливают 50 мл

HCl (1:1) и получают Id, выход 91%, т. пл. 166—167° (из разб. сл.); (Iк), т. пл. 148°; 1-монометил-Id (из Iк), т. пл. 171°; (Il), т. пл. 144°; дибензил-Id, т. пл. 126°. Смесь 0,24 г Iг, 0,16 г N₂H₄·H₂SO₄, 0,54 г CH₃COONa и миним. кол-ва спирта кипятят 5 мин. и получают X, выход 0,2 г, т. пл. 365° (разл.; из анизола). Смесь 4,8 г Iг, 10 г V, 16,6 г K₂CO₃ и 125 мл абс. ацетона кипятят 14 час. и получают Iе, выход 62%, т. пл. 143°. 1,2 г Iж (т. пл. 221°) кипятят 2 часа с 3 г CH₃COONa в VII, прибавляют воду, нейтрализуют (NaHCO₃) и получают VIa, выход 45%, т. пл. 322° (разл.; из CH₃COOH); из маточного р-ра получают IX (выход 27%, т. пл. 144°), полученный также с выходом 0,12 г при кипячении 10-мин. 0,28 г VIa и 0,28 г Cu в 5 мл хинолина. Суспензию 0,66 г Iе в р-ре 0,15 г C₂H₅ONa в 25 мл спирта выдерживают 1,5 часа, разбавляют водой и получают VI, выход 56%, т. пл. 270° (из этилацетата); при гидролизе образует VIa, выход 88%. Смесь 4,8 г Iг, 1,64 г CH₃COONa и 3,8 мл VII нагревают (2 часа, 120°; 5 час., 180°), обрабатывают водой и получают VIIIa, выход 5,2 г, т. пл. 251° (из CH₃COOH). Аналогично VIIIa из 2,4 г Iг, 0,96 г C₂H₅COONa и 2,6 г VIIa получают VIIIб, выход 97%, т. пл. 248°. Часть I см. РЯХХМ, 1957, 15356.

В. Зареский

77641. Тенденция к образованию кислородсодержащих гетероциклов при гофмановском расщеплении.

Сообщение 2. Берш, Мейер, Млецко, Фишер (Bildungstendenz sauerstoffhaltiger Heterocyclen beim Hofmann-Abbau. 2. Mitteilung Bersch H.-W., Meyer R., Mletzko A. von, Fischer K.-H., Arch. Pharmazie, 1958, 291/63, № 2, 82—88 (нем.).

Гофмановским расщеплением некоторых оксиаммониевых оснований, не содержащих Н у β-атома С (по отношению к N), получен ряд кислородсодержащих гетероциклов. Взаимодействием о-(CH₃)₂NCH₂C₆H₄CHO (I) с C₆H₅COCH₃ (II) получен о-(CH₃)₂NCH₂C₆H₄CH=CHCOC₆H₅ (III), превращенный в о-(CH₃)₂NCH₂C₆H₄CH₂CH₂COC₆H₅ (IV) и далее в о-(CH₃)₂NCH₂C₆H₄CH₂CH₂CH(OH)C₆H₅ (V) и в о-(CH₃)₂NCH₂C₆H₄CH₂CH₂CH(OH)C₆H₅ (VI). Восстановлением диметиламида о-[о-(n-анизоил)-фенил]-бензойной к-ты (VII) получен о-[о-(n-метокси-α-оксибензил) - фенил]-бензилдиметил-амин (VIII). Расщеплением по Гофману йодметил-амин о-(CH₃)₂NCH₂C₆H₄CH(OH)C₆H₅ (IX), V, VI, о-(оксиметил)-фенилбензилдиметиламина (X) и VIII получены соответственно 1-фенилфталан (XI), 3,4-бензо-7-фенилциклооксагептен-3 (XII), 3,4-бензо-7,7-дифенилциклооксагептен-3 (XIII), 3,4-5,6-дibenзоциклооксагептен-3,5 (XIV) и 3,4-5,6-дibenзо-7-(n-метоксифенил)-циклооксагептен-3,5 (XV). К смеси 16,5 г I с 13,4 г II прибавляют по каплям 3 мл 20%-ного р-ра CH₃ONa, через ~24 часа подкисляют, экстрагируют эфиром, водн. р-р по охлаждению подщелачивают, экстрагируют эфиром и получают III; ИМ, т. разл. 145—185°. Гидрируют 5,3 г III в 50 мл этилацетата над 0,2 г PtO₂, фильтруют и получают IV, т. кип. 168°/0,7 мм; ИМ, т. пл. 166—168°. Обрабатывают 2,7 г IV 60 г 40%-ной NaHg в 60 мл спирта, через 1 час (~20°) прибавляют по каплям 5%-ную H₂SO₄, нагревают до окочания р-ции, декантируют, отгоняют спирт, добавляют воду и HCl, экстрагируют эфиром, к водн. слою добавляют NH₄OH, экстрагируют эфиром и получают V; ИМ, т. пл. 178—180°. К 3 г IV в абс. эфире прибавляют 15 мл эфирного р-ра C₆H₅Li, кипятят 30 мин., по охлаждению разлагают HCl, подщелачивают, экстрагируют эфиром и получают VI, т. кип. 170°/0,2 мм; ИМ, т. пл. 218,5—219,5°. К 28 г о-[о-(анизоил)-фенил]-бензойной к-ты в тетрагидрофуране (XVI) добавляют 4,62 г PCl₅ в XVI, через 2 дня (~20°) вносят р-р в 9,1 г (CH₃)₂NH в XVI, фильтруют и из фильтрата получают VII, выход 17,3 г, т. пл. 184,5° (из сл.). Р-р 17 г VII в абс. эфире прибавляют к 4,2 г LiAlH₄, кипя-

тят 8 час., разлагают льдом и из эфирного слоя получают VIII, выход 16 г; ИМ, т. пл. 189 (из сп.). Р-р ИМ IX (т. пл. 174°) в горячей воде обрабатывают избытком Ag_2O , размешивают 15 мин. при $\sim 100^\circ$, упаривают до начала выделения масла, добавляют щелочи, кипятят до прекращения выделения $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, экстрагируют эфиром и получают XI, выход 65%, т. кип. 127—129°/0,03 мм. Аналогично из ИМ V получают XII, т. кип. 162°/0,05 мм, т. пл. 72°; из ИМ VI получают XIII, т. пл. 190° (из сп.); из ИМ X (т. пл. 171°) получают XIV, выход 93%, т. пл. 73° (из водн. сп.); из ИМ VIII получают XV, выход 93%, т. пл. 157° (из сп.). Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 77086.

Р. Журин
77642. Тенденция к образованию кислородсодержащих гетероциклов при гофмановском расщеплении.

Сообщение 3. Берш, Хюбнер (Bildungstendenz sauerstoffhaltiger Heterocyclen beim Hofmann-Abbau. 3. Mitteilung. Bersch H.—W., Hübner G.), Arch. Pharmazie, 1958, 291/63, № 2, 88—91 (нем.)

Гофмановским расщеплением йодметилатов (ИМ) 4-фенил-4-окси- (I) и 4-фенил-4-оксобутилдиметиламина (II) получены соответственно 2-фенилтетрагидрофуран (III) и 2-фенил-4,5-дигидрофуран (IV). I получен из $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (V) через диметиламид (VI). Окислением I получен II. К 10,7 г V в 200 мл абс. эфира прибавляют 3,5 г PCl_3 , через 24 часа эфирный слой декантируют, смешивают с эфирным р-ром 7,5 г $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ и через 2 часа получают VI, т. пл. 55—56° (из эф.). К 3,8 г LiAlH_4 в 100 мл абс. эфира прибавляют по каплям 10,25 г VI в 400 мл абс. эфира, нагревают 3 часа, по охлаждению разлагают льдом, эфирный р-р декантируют и получают I, выход 85%, т. пл. 52,5—53,5°; ИМ, т. пл. 157°. К трет-бутилхроматному р-ру из 13,2 г трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и 6,7 г CrO_3 прибавляют 12 г I в C_6H_6 , через 4 дня ($\sim 20^\circ$) разлагают 6,4 г $(\text{NH}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ в 100 мл воды и 90 мл 20%-ной H_2SO_4 , к водн. слою добавляют 30 г винной к-ты, подщелачивают при охлаждении, экстрагируют эфиром и получают II, выход 85%, т. кип. 139—141°/5 мм; ИМ, т. пл. 231—232° (из сп.). Нагревают 11,7 г ИМ I в 80 мл CH_3OH с избытком (100%) Ag_2O , фильтруют, фильтрат упаривают на 0,2 объема, остаток перегоняют (т-ра бани 250—260°), дистиллят экстрагируют эфиром и получают III, выход 75%, т. кип. 102,5°/10 мм. Аналогично из ИМ II (т-ра бани 290°) получают IV, т. кип. 112—113°/10 мм.

Р. Журин
77643. Исследование нескольких соединений, полученных конденсацией ацетилацетона с различными ароматическими или гетероциклическими альдегидами. Деле, Палло (Étude de quelques composés obtenus par condensation de l'acétylacétone sur différents aldéhydes aromatiques ou hétéro-cycliques. Delest Philippe, Pallaud Robert), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 11, 1703—1705 (франц.)

При р-ции $\text{CH}_3\text{COSH}_2\text{COSH}_3$ с различными ароматич. или гетероциклич. альдегидами в 50%-ном спирте в присутствии катализаторов (10% по весу): смеси пиперидина и NaNH_2 (смесь А); смеси дауэкс-2, амберлита JR-410, алаксина AN, дауэкс-3 и амберлита JR-4B (смесь Б) или пиперидина (смесь В), получают соединения общей ф-лы $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}=\text{R}$ (приводятся R, катализатор, т. пл. в °C): 3,4- $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$, А, 104; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_3$, Б, 98; 4- $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCH}_3$, В, 200—201; аценафтилен, В, 181—182; $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, В, 144—145; 2- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, Б, 99,5—100; 3- $\text{CH}_3\text{O}-4-\text{HOC}_6\text{H}_3\text{CH}_3$, Б, 129—130; 3- $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-4-\text{HOC}_6\text{H}_3\text{CH}_3$, А, 125—126; 4,5- $(\text{CH}_3\text{O})_2-4-\text{HOC}_6\text{H}_2\text{CH}_3$, Б, 104—105; фурил-3'-пропен-2'-илиден, Б, 69; тиенилиден, В, 132—133.

В. Скородумов
77644. 3-замещенные тиофены. Приготовление и металлизирование 3-метокситиофена. Гроновиц (3-substituted thiophenes. Preparation and metalation of

3-methoxythiophene. Gronowitz Salo), Arkiv kemi, 1958, 12, № 3, 239—246 (англ.)

К р-ру 18 г Na в 225 мл абс. CH_3OH добавляют 0,25 г KJ, 45 г 3-бромтиофена и 11,2 г Cu_2O , кипятят 100 час., разбавляют водой, извлекают эфиром и получают 3-метокситиофен (I), выход 81%, т. кип. 80—82°/65 мм, n_D^{25} 1,5292. К 4,7 г I в 25 мл абс. эфира прикапывают за 30 мин. 37,2 мл I, 1 н. р-ра $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, выливают в смесь твердой CO_2 и эфира, при -10° разлагают водой, извлекают р-ром NaHCO_3 , подкисляют 2 н. HCl и получают 2-карбокси-I (II), выход 86%, т. пл. 178,5—179,5° (из водн. сп. или бзл.). Из II и CH_2N_2 получают метиловый эфир (МЭ) II, т. пл. 54—55° (из водн. сп.). Из 2-пентеновой к-ты получают ее МЭ (III), выход 86%, т. кип. 139—142°, n_D^{25} 1,4402. К 1,5 г Na в 70 мл абс. CH_3OH добавляют 35 г III, кипятят 5 час., нейтрализуют HCl, отгоняют CH_3OH , выливают в воду, извлекают эфиром и получают МЭ (IV) 3-метоксикарбоновой к-ты (V), выход 55%, т. кип. 77—78°/55 мм, n_D^{25} 1,4098. 15 г IV омыляют 2 часа кипячением с 8 г NaOH в 25 мл воды, подкисляют и получают V, выход 64%, т. кип. 120—122°/16 мм, n_D^{25} 1,4263. 2 г V обрабатывают 10 г SOCl_2 , выливают в конц. NH_4OH , упаривают и получают амид V, т. пл. 85—85,5° (из бзл.); S-бензилтиотурониевая соль V, т. пл. 150—152° (из воды). К р-ру 1 г II и 9,5 г NaOH в 50 мл воды добавляют при охлаждении 13 г скелетного Ni, кипятят 6 час., извлекают эфиром и получают V, выход 0,54 г. К р-ру 1,6 г NaOH в 16 мл воды добавляют 2 г 3-окситиофенкарбоновой-5 к-ты и 2 мл $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, кипятят 2 часа подкисляют и получают 5-карбокси-I, выход 1,9 г, т. пл. 166—168° (из водн. сп.); МЭ, т. пл. 38—39° (из водн. CH_3OH). 0,5 г 3-окситиофенкарбоновой-2 к-ты встряхивают 1 час с 10 мл 2 н. NaOH и 1,5 мл $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, повторяют обработку, кипятят 3 часа, подкисляют, извлекают эфиром и получают II, выход 0,27 г. Приведены ИК-спектры полученных соединений. Л. Виноград

77645. Исследования в области химии гетероциклов. XXXII. Получение и абсорбционные спектры триарилметановых красителей, содержащих тиофеновое или тиаонафеновое кольцо. Гхайсас, Кейн, Норд (Studies on the chemistry of heterocyclics. XXXII. Preparation and absorption spectra of triaryl-methane dyes containing a thiophene or a thianaphthene ring. Ghaisas V. V., Kane B. J., Nord F. F.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 560—565 (англ.)

Конденсацией тиофен-(тионафен)-альдегидов (или их замещенных) с диметиланилином (I) с последующим окислением лейкосоединений (IIа—и) синтезированы красители (IIIа—и), подобные малахитовому зеленому (IV), в котором одно фенильное кольцо заменено на тиофеновое (тионафеновое) или их замещенное кольцо: $\text{RCR}'[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (где II R' = H, V R' = OH, а R = тиенил-3, б R = тиаонафенил-3, в R = тиаонафенил-2, г R = 2,5-диметильтиенил-3, д R = 2-бромтиенил-3, е R = 2-хлортиенил-3, ж R = 3-метилтионафенил-2, з R = 3-бромтионафенил-2, и R = 3-хлортионафенил-2). Сравнением абсорбционных спектров IIIа—в и IV показано, что замена фенильного кольца на гетероциклич. сопровождается bathochromным смещением, наибольшим в случае IIIв (64 мμ). Введение CH_3 -группы в гетероциклич. остаток не сказывается на положении λ (макс.) и в случае IIIж, но сдвигает на 20 мμ в сторону длинных волн λ (макс.) IIIг по сравнению с IIIа. Введение галоидов в гетероциклич. ядро также вызывает bathochromный сдвиг. К 0,2 моля 3-метилтионафена в эфире прибавляют р-р $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (из 0,3 моля $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ в 100 мл эфира и 0,72 г атома Li в 50 мл эфира) и к полученному р-ру прибавляют р-р 0,2 моля N-метилформанилида в 45 мл эфира, кипятят 1 час и выделяют 3-метилтионафенальдегид-2 (IV), выход 18,1 г, т. пл. 88—88,5° (из аце-

тона); фенилгидразон IV, т. пл. 178—179° (из сп.). Аналогично получены: 3-бромтионафтаальдегид-2 (V), выход 5,1 г, т. пл. 123—124°, фенилгидразон V, т. пл. 158—159° (из сп.); 3-хлортионафтаальдегид-2 (VI), т. пл. 106—107° (из сп.); фенилгидразон VI, т. пл. 172—173° (из сп.). К смеси 0,079 моля тионафтаальдегида-2 и 0,16 моля I, нагретой при 100°, прибавляют 0,118 моля безводн. $ZnCl_2$ и через 6 час. выделяют IIв, выход 25,8 г, т. пл. 142—143° (из бэл.-петр. эф.). Аналогично получены следующие II (приведено в-во, выход в %, т. пл. в °C): IIа, 50,3, 111—112; IIг, 49, 139—140; IIд, 65,3, 115—117; IIе, 57, 122—123; IIб, 84,8, 148—149; IIж, —, 157—158; IIз, 39,8, 126—127; IIи, 61,3, 139—140. 0,0202 моля IIв растворяют в смеси 30 мл 2 н. H_2SO_4 и 500 мл воды и прибавляют 0,027 моля MnO_2 , через 2 часа фильтруют, извлекают осадок 160 мл горячей воды, доводят р-р до 800 мл, к 400 мл р-ра прибавляют 0,01 моля $ZnCl_2$ и выделяют $ZnCl_2$ -комплекс IIв. Аналогично получены $ZnCl_2$ -комплексы всех III. К 300 мл р-ра IIв прибавляют 10 мл 10%-ного NaOH и получают карбинол (Vв). Аналогично получены карбинолы (Va—и) [приведено в-во, т. пл. в °C (из петр. эф.)]: Va, 183—184; Vб, 170; Vв, 193—194; Vг, 152—153; Vд, 143—144; Ve, 140—142; Vж, 182—183; Vz, 212—213; Vi, 188. Приведены кривые спектрального поглощения и величины λ (макс.) и ϵ III и IV. Сообщение XXXI см. РЖХим, 1958, 7796.

Т. Краснова

77646. Синтез бензо-[в]-тиепин-1,1-диоксида. Трей-нелис, Лав (Synthesis of benzo-[b]-thiepin-1:1-dioxide. Traynelis V. J., Love R. F.), Chemistry and Industry, 1958, № 15, 439—440 (англ.)

Циклизацией γ -фенилмеркаптомасляной к-ты в присутствии полифосфорной к-ты получают 5-оксо-2,3,4,5-тетрагидробензо-[в]-тиепин (I). I восстанавливают $NaBH_4$ до 5-оксо-2,3,4,5-тетрагидробензо-(в)-тиепина (II) и окисляют II 30%-ным р-ром H_2O_2 до 5-оксо-2,3,4,5-тетрагидробензо-(в)-тиепин-1,1-диоксида (III). Взаимодействием с H_3PO_4 III превращают в 2,3-дигидробензо-(в)-тиепин-1,1-диоксид, из которого действием N-бромсукцинимидом и перекиси бензоила получают 3-бром-2,3-дигидробензо-(в)-тиепин-1,1-диоксид (IV). Дегидробромирование IV обработкой триэтиламинем приводит к бензо-(в)-тиепин-1,1-диоксиду (V), т. пл. 139—140°. Строение V доказано превращением его в 2,3,4,5-тетрагидробензо-(в)-тиепин-1,1-диоксид, полученный встречным синтезом из I путем восстановления I по Клемменсену и последующего окисления H_2O_2 .

Т. Краснова

77647. Сульфирование органических соединений. XII. Конденсация альдегидов с различными замещенными 5-метил-1,2-дитиолтионами-3. Кинью, Лозах (Sulfuration des composés organiques. XII. Condensation d'aldéhydes sur des méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3 diversement substituées. Quiniou Hervé, Lozac'h Noël), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 4, 517—518 (франц.)

5-метил-1,2-дитиолтион-3 и его 4-замещ. SSC(=S)-

$CR=CCH_3$ (Iа—д; а R = H, б R = CH_3 , в R = C_2H_5 , г R = C_6H_5 , д R = C_6H_5), конденсируясь с C_6H_5CHO (IIа), $n-C_4H_9CHO$ (IIб) и фурфуролом (IIв), дают бензильден- (IIIа, б), 4-метоксибензильден- (IVа—г) или фурильден- (Va—г) производные соответственно. IIIа и IVа получены также с небольшим выходом при действии P_2S_5 на диамоилуксусный или n -метоксицианомилуксусный эфиры (V этим путем получить не удалось). Идентичность IIIа и IVа, полученных разными способами, подтверждена ИК-спектрами. I получены описанным методом (см. сообщение XI, РЖХим, 1958, 38653); IIг, выход 31%, т. пл. 48,5° (из сп.). 0,01 моля I в 80—100 мл спирта, 0,01—0,02 моля

II и несколько капель пиперидина нагревают, отгоняя спирт, избыток II отгоняют в вакууме, остаток кристаллизуют из C_6H_6 и хроматографируют на Al_2O_3 из C_6H_6 -петр. эфира. Получены (приведены исходные в-ва, полученное в-во, т. пл. в °C): Ia + IIа, IIIа, 121,5; Ib + IIа, IIIб, 97,5; Ia + IIб, IVа, 135,5; Ib + IIб, IVб, 185,5; Ic + IIб, IVв, 152; Ig + IIб, IVг, 99; Ia + IIв, Va, 136; Ib + IIв, Vб, 82; Ig + IIв, Vв, 73; Id + IIв, Vг, 165.

Н. Вульфсон

77648. Напряжения в кольце 1,2-дитиолана. Бергсон, Шотте (The strain in the 1,2-dithiolane ring. Bergson Göran, Schotte Lennart), Acta chem. scand., 1958, 12, № 2, 367—368 (англ.)

С помощью конформационного анализа найдено, что напряжение цикла 1,2-дитиоланкарбоновой-6 к-ты составляет 16 ккал/моль.

Л. Виноград

77649. Различные метильные производные гексатиаадамантиана. Ульссон (On different methyl derivatives of hexathia-adamantane. Olsson Kjell), Acta chem. scand., 1958, 12, № 2, 366—367 (англ.)

Взаимодействием при 20° тиолуксусной к-ты (I), $HCOOH$ (II) и $ZnCl_2$ получают смесь гексатиаадамантиана (IIIа) и его моно-(IIIб), ди-(IIIв), три-(IIIг) и тетраметил-(IIIд)-замещенных. С помощью дробной кристаллизации с применением различных р-рителей из смеси выделены ранее не описанные IIIб—г. Показано, что растворимость и летучесть возрастает от IIIа до IIIд. Строение IIIб—г доказано их ИК-спектрами и подтверждено тем, что их свойства являются промежуточными между IIIа и IIIд. 3,2 г $ZnCl_2$ прибавляют к смеси 6,9 г I и 0,98 мл абс. II, через 24 часа при 20° прибавляют 20 мл конц. HCl, отфильтровывают осадок, промывают $CHCl_3$ и кипятят его с 100 мл C_6H_5N , из р-ра C_6H_5N выделяют ~ 700 мг IIIв. Из $CHCl_3$ выделяют 200 мг IIIг. Нерастворимый в C_6H_5N осадок перекристаллизуют из 10 мл $(CH_3)_2SO$ и получают 200 мг IIIб. Выход IIIг увеличивается до 600 мг при уменьшении II до 0,35 мл; из эквивалентных объемов I и II получают выход IIIб ~ 1 г.

Т. Краснова

77650. 1,4-оксикетоны и 1,4-дикетоны в каталитическом синтезе гомологов Δ^2 -пирролина, Δ^2 -дигидротиофена и соответственно гомологов пиррола и тиофена. Юрьев Ю. К., Макаров Н. В., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 885—891

В продолжение предыдущих работ совместной каталитич. дегидратацией $CH_3CO(CH_2)_3OH$ (I) с NH_3 , $C_6H_5NH_2$ и H_2S получены 2-метил- (II), 1-фенил-2-метил- Δ^2 -пирролин (III) и 2-метил- Δ^2 -дигидротиофен (IV). Аналогичным образом $CH_3CO(CH_2)_2COCH_3$ (V) дает 2,5-диметил- (VI), 1-фенил-2,5-диметилпиррол (VII) и 2,5-диметилтиофен (VIII). Через трубку с Al_2O_3 (диаметр 23 мм, длина слоя Al_2O_3 400 мм) в токе NH_3 пропускают при 325° I со скоростью (v) 0,45 мл/мин, катализатор насыщают KOH, экстрагируют эфиром и получают II, выход 50%, т. кип. 104—105°/765 мм, n_D^{20} 1,4356, d_4^{20} 0,8843; пикрат (ПК), т. пл. 124° (из воды). При v 1,6 мл/мин получают II, выход 10,5%, и 2-метил- Δ^2 -дигидрофуран, выход 31%, т. кип. 80—81°/750 мм, n_D^{20} 1,4089, d_4^{20} 0,8890. Аналогично из I и $C_6H_5NH_2$ (1:2, 330°, v 0,3 мл/мин) получают III, выход 58%, т. кип. 85—86°/2 мм, n_D^{20} 1,5762, d_4^{20} 1,0220; ПК, т. пл. 95° (из воды). Из I и H_2S (325°, v 0,4 мл/мин) получают IV, выход 38,5%, т. кип. 129—130°/745 мм, n_D^{20} 1,5073, d_4^{20} 0,9902. При 350° получены также 2-метилтиофен, т. кип. 110,5°/750 мм, n_D^{20} 1,5240, d_4^{20} 1,0200, 5-хлормеркуропроизводное, т. пл. 200° (из сп.), и 2-метилтиофен, т. кип. 131—132°/750 мм, n_D^{20} 1,4982, d_4^{20} 0,9577; из V и NH_3 (325°, v 0,4 мл/мин) получают VI, выход 36%, т. кип. 165—166°/759 мм, n_D^{20} 1,5028, d_4^{20} 0,9288; из V и $C_6H_5NH_2$ (1:2, 325°, v 0,35 мл/мин) синтезируют VII, выход 43%, т. пл. 52—52,5°; из V и H_2S (325°,

в 0,4 мл/мин) получают VIII, выход 35%, т. кип. 134—135°/759 мм, n_D^{20} 1,5045, d_4^{20} 0,9775; 3-хлормеркуро-производное, т. пл. 187°. Действием р-ра 2,6 г $HgCl_2$ и 3 г CH_3COONa в 80 мл спирта и 60 мл воды на 1 г IV получен 1-дихлормеркур-2-метил-2-окси-3-хлормеркуртиофан, т. пл. 143° (из сп.). Из маточного р-ра выделен 2-метил-2-окси-3-хлормеркуртиофан. Р. Журиин 77651. Исследование синтезов азотистых гетероциклов из аминокислот. V. Синтезы производных 2-пирролина из 4-аминомасляной кислоты и L-глутаминовой кислоты. Муракоши (Murakoshi Isamu), Якутаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1957, 77, № 10, 1062—1064 (японск.; рез. англ.)

При сухой перегонке (СП) над CaO или натронной известью 4-аминомасляных к-т общей ф-лы: $RCONH(CH_2)_3COOR'$ (I $R'=H$, II $R'=C_2H_5$) синтезированы следующие 2-R-пирролины-2 (перечислены R, выход в %, т. кип. в °/мм и т. пл. в °C): CH_3 (III), 25, —; пикрат, 124—122; C_6H_5 (IV), 72, 131—133/20, 45; пикрат, 199; пиридил-3 (V), 95, 95—100/6, —, пикрат, 176—177; дипикрат, 186—187. Для получения V использован II (R = пиридил-3). IV получен из II ($R=C_6H_5$) с выходом 85%. Попытка СП $ROOC(CH_2)_2CH(NHCOOR')COOR$ (VI R = H, а $R'=COCH_3$, б $R'=COC_6H_5$, VII R = C_2H_5 , а $R'=C_6H_5$, б $R'=пиридил-3$), проведенная с целью синтеза III и IV, в случае VIa была безуспешна, тогда как из VIб и VIIa получен IV соответственно с выходами 12 и 15%. При СП VIIб выделено соединение (пикрат, выход 20%, т. пл. 201—202°), строение которого еще не установлено. При восстановлении IV и V над Pd/C с выходами ~100% соответственно синтезированы 2-фенилпирролидин, т. кип. 120—122°/20 мм; пикрат, т. пл. 148—149°, и 2-(3-пиридил)-пирролин; дипикрат, т. пл. 192°. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 32518. Р. Глушков

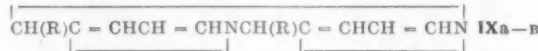
77652. Идентификация двух хромогенов, образующихся при определении гексозаминов по Элсон—Моргану. Новый синтез 3-метилпиррола. Структура «пирролен-фталидов». Корнфорт, Ферт (Identification of two chromogens in the Elson—Morgan determination of hexosamines. A new synthesis of 3-methylpyrrole. Structure of the «pyrroline-phthalides». Cornforth J. W., Firth M. E., Mrs), J. Chem. Soc., 1958, March, 1091—1099 (англ.)

При конденсации d-глюкозамина (I) с ацетилацетоном (II) получены 2-метилпиррол (III) и 3-ацетил-III (IV), дающие цветную р-цию с реактивом Эрлиха. Описан синтез 3-метилпиррола (V) по схеме: диэтилацеталь 3-метилбутен-3-аля (VI) → диэтилацеталь 3,4-эпокси-3-метилбутанала (VII) → диэтилацеталь 4-амино-3-окси-3-метилбутанала (VIII) → V. Показано, что «пирролен-фталиды», образующиеся при конденсации пиррола и его производных с фталевым ангидридом (IX), имеют строение бензо-[f]-пирроколин-5,10-диона (X) и его производных. К 2,2 л водн. р-ра, содержащего 106 г Na_2CO_3 , 19,6 мл II, и 200 мл 1 н. HCl, прибавляют 800 мл водн. р-ра хлоргидрата I, нагревают при ~100°, перегоняют при 50° (т-ра бани)/20 мм, дистилят (450 мм) насыщают NaCl и извлекают эфиром, получают III, выход 8%, т. кип. 138—146°/766 мм. Из кубового остатка после отгонки водн. дистилята эфиром извлекают (24 часа) 130 мм IV, т. пл. 94—95° (возгонка в вакууме). Строение III и IV подтверждено синтезом. К нагретой до 60° смеси 90 мм HC(OC_2H_5)₃ и 35 г Mg прибавляют 2 мл $CH_2=C(CH_3)CH_2Cl$ (XI) и немного CH_3J , вносят за 4,5 часа при 60° 49,5 мм XI, оставляют на ~24 часа при ~0°, обрабатывают ~40 мм насыщ. р-ра NH_4Cl , фильтрат упаривают в вакууме, остаток размешивают 9 час. с 90 мм воды, нижний слой насыщают NaCl и извлекают эфиром; получают VI, выход 45 г, т. кип. 162°/745 мм, 56°/17 мм, n_D^{20} 1,4155. К охлажд. до ~0° р-ру 13,2 г VI в 20 мл

эфира прибавляют 85 мм 1 M р-ра нафталевой к-ты в эфире, оставляют на ~24 часа при ~20° и фильтрат обрабатывают р-ром $NaHCO_3$. Из эфирного р-ра получают VII, выход 10,9 г, т. кип. 83—84°/17 мм. Смесь 3 г VII и 20 мм насыщ. при 0° р-ра NH_3 в CH_3OH оставляют на 24 часа при 37°; получают VIII, выход 1,95 г, т. кип. 130°/17 мм. К р-ру 3 г лимонной к-ты в 10 мм воды прибавляют 1 г VIII и отгоняют 450 мм; из дистилята выделяют V, выход 38%, т. кип. 142—143°/760 мм. Смесь III, V, 2-этилпиррола или 2,4-диметилпиррола (XII) с 10-кратным (по весу) кол-вом IX и 15-кратным (по объему) кол-вом CH_3COOH нагревают 2 часа при 180—190° в запаянной трубке (из которой эвакуирован воздух), кипятят с водой, твердое в-во извлекают горячим спиртом, вытяжку упаривают, остаток обрабатывают C_6H_6 , фильтрат концентрируют и хроматографируют на Al_2O_3 . Описанным способом получают следующие производные X (указаны заместитель, т. пл. в °C): 3- CH_3 , 173—174 (из петр. эф.); 1-(или 2)- CH_3 , 223 (из сп.); 2-(или 1)- CH_3 , 169—170 (из петр. эф.); 1- C_2H_5 , 114 (из CH_3OH); 2,4-(CH_3)₂, 181—183 (из сп.). Последний получают также конденсацией бромистого 2,4-диметилпиррола (из 6,4 г XII) и 5 г IX; образующийся при этом 2-о-карбоксибензоил-3,5-диметилпиррол (100 мм), т. пл. 195—196,5° (разл.; из водн. CH_3OH) кипятят 1,5 часа с 2 мм воды и 5 каплями р-ра NH_4OH (d 0,88). А. Юркевич

77653. Пирролы. XII. Реакция пирролальдегида с авиладетонитрилами. Герц, Бранш (Pyrroles. XII. The reaction of pyrrolealdehydes with arylocetonitriles. Herr Werner, Brasch Jay), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 5, 711—714 (англ.)

При конденсации 2-пирролальдегида (I) и N-метил-I (II) с фенил- (III) и (пирролил-2)-ацетонитрилом в присутствии тригона B (IV) как катализатора получены $RCH=C(R_1)CN$ (Va—ч, где а $R_1=C_6H_5$, R = пирролил-2; б $R_1=пирролил-2$, R = C_6H_5 ; в $R_1=C_6H_5$, R = N-метилпирролил-2; г $R_1=пирролил-2$, R = N-метилпирролил-2). При замене IV пиперидином (VI), морфолином (VII) или пирролидином (VIII) из I и VI—VIII образуются главным образом бимолекулярные основания Манниха (IXa) R = N-пиперидил, б R = N-морфолил, в R = N-пирролидил, 1,17 г III,



1,09 г II и 2 мм 33%-ного водн. р-ра IV кипятят 10 мин. в 25 мм спирта и получают Vb, выход 72%, т. пл. 99° (из сп.), аналогично получают Va, б, г, выходы 74, 93 и 81%, т. пл. 97—98, 111—112 и 161° соответственно. 0,55 г Va кипятят 2 часа с 1 г KOH в 5 мм этиленгликоля и получают $C_6H_5CH_2COOH$, выход 0,2 г, т. пл. 75°, аналогично ведут себя Vб—г. К р-ру 1,9 г I в 50 мм кипящего спирта добавляют 2 мм VI, кипятят 10 мин. и получают IXa, выход 47%, т. пл. 160° (из водн. ацетона, 1:1). Аналогично из I с VII и VIII получают IXб и IXв, выходы 97 и 50%, т. пл. 197—198° (из этилацетата) и 93—94° (из эф.). 0,5 г IXa с 15 мм CH_3J дают йодид диметилпиперидиния, выход 0,53 г. В р-р 1 г IXa в 25 мм $CHCl_3$ пропускают 5 мин. сухой HCl и получают хлоргидрат VI, выход 1 г. 2 г IXa гидрируют в этилацетате и получают в-во с т. кип. 60°/1 мм, выход 2,52 г. Приведены данные ИК-спектров полученных в-в. Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 21448.

Л. Виноград 77654. Синтез индолиларилдикетон-ов-1,2. Такаги, Сугии, Матида (Synthesis of indolyl aryl 1,2-diketones. Takagi Seishi, Sugii Atsushi, Machida Katsunosuke), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 6, 617—618 (англ.)

Ацилированием 2-метилиндола (I) RCH_2COCl по Гриньяру синтезированы 2-метил-3-R-ацетилиндолы

(IIa—б, где $a R = C_6H_5$, $b R = \alpha-C_{10}H_7$, в $R = n-NO_2-C_6H_4$); с лучшим выходом IIв получен из I и *n*-нитробензиланида (III) по Готу. IIa, б окислены SeO_2 в фенил-(IVa) и α -нафтил-(IVб)-2-метил-3-индоллилглиоксали; IIв при окислении осмоляется. К р-ру C_2H_5MgBr (из 13 г C_2H_5Br) в 40 мл эфира приливают по каплям р-р 15 г I в 20 мл эфира, размешивают 1 час, добавляют 17 г $C_6H_5CH_2COCl$ в 15 мл эфира, через 1 час смесь разлагают р-ром $NaHCO_3$ и получают IIa, выход 8,9 г, т. пл. 198—199° (из сп.). Аналогично получают IIб, т. пл. 221° (разл.; из сп.), и IIв, т. пл. 212° (из сп.). В охлаждаемую взвесь 11 г III в р-ре 4 г I в 20 мл спирта пропускают 7 час. HCl , оставляют на 3 дня в холодильнике, продукт отделяют, кипятят 3 часа с водой, затем 1 час со спиртом и отделяют IIв, выход 3,2 г. Взвесь 2,4 г IIa или 3 г IIб и 2,1 г SeO_2 в 5—20 мл диоксана кипятят 4 часа, отгоняют р-ритель, остаток извлекают C_6H_6 , р-р хроматографируют на Al_2O_3 и получают IVa, выход 1,5 г, т. пл. 176—177° (из бзл.), и IVб, выход 1 г, т. пл. 236° (разл.; из бзл.-сп.).

Л. Щукина

77655. Аналоги мескалина. VIII. Замещенные 5-метокси- и 5,6,7-триметоксииндолы. Беннингтон, Морин, Кларк (Mescaline analogs. VIII. Substituted 5-methoxy- and 5,6,7-trimethoxyindoles. Bennington F., Morin R. D., Clark Leland C., Jr), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 19—23 (англ.)

Описан синтез 5,6,7-триметокси-2-карботоксииндоксала (I), 5,6,7-триметокси-3-окси-3-карботоксииндоксала (II) и 1-бензил-3-карботокси-5,6,7-триметоксииндоксала (III), исходя из 2,3,4-триметоксианилина (IV), а также синтез 1-метил-5-метоксииндоксала (V) из *n*-анизидина (VI) через *N*-метил-*n*-анизидин (VII), *N*-метил-*n*-метоксиинзонитрозоацетанилид (VIII), 1-метил-5-метоксизинатин (IX) и 1-метил-5-метоксидиоксииндол (X). Смесь 130 г 2,6- $(CH_3O)_2C_6H_3OH$ (XI) и 155 мл $(CH_3CO)_2O$ кипятят 3,5 часа, получают ацетат XI (XII), выход 99%, т. кип. 118—119°/1—2 мм. К смеси 195 мл конц. и 24,7 мл дымящей HNO_3 прибавляют при 13—16° за 40 мин. 65 г XII, оставляют при 13—16° на 10 мин. и выливают в 1080 мл смеси воды и льда, содержащей мочевины; получают 3-нитро-XII (XIII), выход 68%, т. пл. 94—95° (из водн. сп.). Смесь 47 г XIII и 2 н. $NaOH$ кипятят 30 мин. и подкисляют 225 мл 10%-ной HCl ; получают 3-нитро-XI (XIV), выход 93%, т. пл. 67—69° (дигидрат). К 39,3 г XIV в 50 мл спирта прибавляют 65 мл $(CH_3)_2SO_4$, охлаждают, прибавляют 35 г $NaOH$ в 40 мл воды и разбавляют 0,5 л воды; получают 2,3,4- $(CH_3O)_3C_6H_2NO_2$ (XV); выход 98%, т. пл. 44—45°. К 160 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 160 мл конц. HCl прибавляют 37,9 г XV, охлаждают до ~20°, обрабатывают 285 г $NaOH$, разбавляют водой и извлекают эфиром; получают IV, выход 82%, т. кип. 111—114°/0,8 мм. Опыты метилирования 4-нитропирогаллола $(CH_3)_2SO_4$ и CH_2N_2 оказались безуспешными. Смесь 34,7 г IV, 22,7 г $BrCH(COOC_2H_5)_2$ и 100 мл абс. C_6H_6 кипятят 4 часа и оставляют на ~12 час. при ~20°; после отделения 20,1 г бромгидрата IV и перегонки в высоком вакууме получают 0,7 г I, т. пл. 118—119° (из бзл.-лигр.). Смесь 1,8 г IV, 1,9 г дигидрата $CO(COOC_2H_5)_2$ (XVI) и 10 мл лед. CH_3COOH нагревают 10 мин. при ~100°, оставляют на 2 часа при ~20°, прибавляют 125 мл воды, подщелачивают $(NH_4)_2CO_3$ до pH 8 и извлекают эфиром; получают II, выход 23%, т. пл. 142—143° (из эф.-птр. эф.). Смесь IV (из 13,2 г бромгидрата), 5,3 г C_6H_5CHO и 6 мл спирта кипятят 12 мин.; получают *N*-бензидин-IV (XVII), выход 98%, т. пл. 104—105° (из водн. сп.). Р-р 11 г XVII в 66 мл диоксана гидрируют над 5—8 г скелетного Ni при начальном давлении ~2 ат; получают *N*-бензил-IV (XVIII), выход 86%, т. пл. 63—64° (из водн. сп.). Смесь 2 г XVIII, 1,22 г XVI и 8 мл лед. CH_3COOH нагревают 10 мин. при

~100°, оставляют на 20 мин. и обрабатывают, как указано при получении II; получают III, выход 54%, т. пл. 185—186° (из сп.). Р-р 3 г XVIII в 15 мл $ClCH_2CH_2Br$ кипятят 15 час., подкисляют 10%-ной HCl , отгоняют с водяным паром, подщелачивают 20%-ным $NaOH$ и извлекают эфиром; получают *N,N'*-бис-(2,3,4-триметоксифенил)-пиперазин, выход 250 мг, т. пл. 176—177° (возгонка в вакууме). К 14,2 г $LiAlH_4$ в 250 мл абс. эфира прибавляют 37,8 г 4- $CH_3OC_6H_4NHCHO$ (т. кип. 156—159°/0,5 мм; получен с выходом 91% формилированием VI) и кипятят 1 час; получают VII, выход 81%, т. кип. 80—84°/0,2 мм, т. пл. 35°. К р-ру 18 г хлоралгидрата и 260 г $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в 240 мл воды прибавляют 13,7 г VII в 60 мл воды, содержащей 8,6 мл конц. HCl , затем р-р 22 г $NH_4OH \cdot HCl$ в 100 мл воды и нагревают 15—20 мин. при ~100°; получают VIII, выход 55%, т. пл. 116—117° (из этилацетата-птр. эф.). К 40 мл конц. H_2SO_4 прибавляют при 60—70° 9,6 г VIII, нагревают 10 мин. при 80° и выливают на 450 г льда; получают IX, выход 81%, т. пл. 176° (из водн. CH_3OH). К IX в 30 мл кипящей воды прибавляют 7 г $Na_2S_2O_4$ и оставляют на ~12 час. в холодильнике; получают X, выход 98%, т. пл. 165° (из воды). К 1,9 г $LiAlH_4$ в 100 мл абс. эфира прибавляют 3,3 г X в 120 мл абс. C_6H_6 и кипятят 3 часа 45 мин.; получают V, выход 85%, т. пл. 104—105° (из эф.-птр. эф.); пикрат, т. пл. 98—100°. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 71580.

Л. Яхонтов

77656. К получению производных индола из производных оксидола. Плинингер, Верст (Zur Darstellung von Indol- aus Oxindol-Derivaten. Pleningger H., Werst G.), Angew. Chem., 1958, 70, № 9, 272 (нем.)

Описан метод перехода от производных оксидола к производным индола заменой O на S и обессериванием продукта скелетным Ni (I). 0,5 г 3-бензилоксидола и 15 г P_4S_{10} в 15 мл C_6H_5N размешивают (110°, 3 часа), выливают в 40 мл воды и экстрагируют C_6H_6 . 0,5 г красного масла, которое кипятят 1 час в спирте с 2 г I, фильтруют, упаривают до 5 мл и при 0° получают 0,4 г 3-бензилиндола, т. пл. 107—109°.

З. Беневоленская

77657. Действие перекиси водорода на 2-метил-3-(β -диэтиламиноэтил)-индол. Гао И-шэн (The action of hydrogen peroxide towards 2-methyl-3-(β -diethylaminoethyl)-indole. Kao Yee-sheng), Scientia sinica, 1958, 7, № 3, 329—332; Trans-Acta chim. sinica, 1957, 23, № 4, 287—290 (англ.)

3%-ная H_2O_2 не изменяет 2-метил-3-(β -диэтиламиноэтил)-индола (I). При взбалтывании с 10%-ной H_2O_2 из I получается в-во с т. пл. 129° (разл.; из этилацетата-сп.), которое по данным анализа представляет собой окись 2-метил-2,3-диокси-3-(β -диэтиламиноэтил)-2,3-дигидроиндола. Окисление I 15%-ной H_2O_2 при охлаждении водой приводит к расщеплению с образованием *o*-ацетамидофенилэпоксивинилкетона, т. пл. 126—127° (из сп.); фенилгидразон, т. пл. 226—227° (из сп.). Окисление действием H_2O_2 может найти применение для исследования алкалоидов, являющихся производными индола.

Г. Браз

77658. Изучение производных индола. I. Бромирование индолкарбоновой-2 кислоты. Кунори (Kunori Masao), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 12, 1798—1800 (японск.)

Бромирование 3-броминдолкарбоновой-2 к-ты (I) или этилового эфира I (II) 2 молями Br_2 приводит соответственно к 3,5-диброминдолкарбоновой-2 к-те (III) и этилового эфиру III (IV). Бромирование III приводит к 1,3,4,5,6,7-гексаброминдолкарбоновой-2 к-те (V). Строение III подтверждено окислением CrO_3 в лед. CH_3COOH (85—90°, 5 час.) до 2-амино-5-бромбензойной

к-ты, т. пл. 215—216°. IV бромруется до этилового эфира 3,4,5,6,7-пентаброминдолкарбоновой-2 к-ты (VI) и этилового эфира V (VII). V и VII выделяют J_2 из р-ра KJ. I—IV, VI и VII характеризованы УФ спектрами. К 0.95 г этилового эфира индолкарбоновой-2 к-ты (VIII, IX к-та) в 12 мл лед. CH_3COOH добавляют за 20 мин. 0.8 г Br_2 в 8 мл лед. CH_3COOH при охлаждении, перемешивают 30 мин., разбавляют водой, получают II, выход 86%, т. пл. 152° (из сп.); аналогично из IX получают I, выход 88%, т. пл. 197° (разл.; из сп.). Также получены (даны исходный продукт, конечный продукт, выход в %, т. пл. в °C): этиловый эфир 5-бром-IX, IV, 42, —; IX (2 моля Br_2), III, 92, 238 (разл.; из лед. CH_3COOH); IV (6 молей Br_2 , CCl_4 , 5 час., ~ 20°), VI, 86, 186 (из лед. CH_3COOH); IV (CCl_4 , 20 час., ~ 20°) VII, 79, —; III (CCl_4 , 5 час.), V, 81, 272 (разл.). При омылении 0.27 г II (5 мл 5%-ного NaOH и 1 мл спирта, 1 час. кипячения) получают 0.22 г I, аналогично из IV получают III. Каталитич. восстановление IV в спирте с 10%-ным Pd/C при 30° привело к VIII. Из VI аналогично получен VIII, а из V получена IX. В результате этерификации V (спирт, насыщенный HCl) получают VII.

77659. Формильные производные. II. Броун, Картер, Томлинсон (Formyl compounds. Part II. Brown Ursula M., Carter P. H., Tomlinson Muriel), J. Chem. Soc., 1958, May, 1843—1849 (англ.)

Из *n*-толуолсульфонильных производных гидразидов (ГЗД) соответствующих к-т по р-ции Мак Фейдина и Стивенса (McFadyen, Stevens, J. Chem. Soc., 1936, 584) синтезированы 4-, 5-, 6- и 7-формил-2,3-дифенилиндолы (I, II, III и IV), 5-, 6- (?), 7-формил-2,3-диметилиндолы (V, VI и VII) и 4-формилдифениламин (VIII). Исследованы побочные продукты, образующиеся при этой р-ции в некоторых случаях, и обсуждается ее механизм. 23 г *o*-HOOC C_6H_4 NHN=C(CH_3) C_6H_5 (т. пл. 140° (из CH_3OH)) кипятят 1 час с 180 мл CH_3COOH и 56 мл HCl (к-та) и выделяющуюся из р-ра 2,3-диметилиндолкарбоновую-7 к-ту (IX), т. пл. 214—216°, превращают в этиловый эфир, т. пл. 104—106° (из сп.). Аналогично синтезируют этиловый эфир 2,3-диметилиндолкарбоновой-5 к-ты (X к-та), т. пл. 110—113°. 23 г *m*-HOOC C_6H_4 NHN=C(CH_3) C_6H_5 , т. пл. 140—141° (из CH_3COOH), после кипячения со смесью CH_3COOH и HCl (30 мин.) дают 16 г 2,3-диметилиндолкарбоновой-6 (?) к-ты (XI), т. пл. 263—270°; метиловый эфир, т. пл. 175—178°. Реакционный р-р после отделения XI разбавляют водой и извлекают р-ром соды 5.5 г 2,3-диметилиндолкарбоновой-4 (?) к-ты (XII), т. пл. 173—177°; метиловый эфир, т. пл. 61—63°. Метиловый эфир 2,3-дифенилиндолкарбоновой-7 к-ты (XIII к-та) кипятят 5 час. с 100%-ным NH_2NH_2 и получают ГЗД XIII, т. пл. 186—187° (из сп.). Аналогично синтезированы ГЗД следующих к-т (указана т. пл. ГЗД в °C): 2,3-дифенилиндолкарбоновой-6 (XIV), 286—289 (из анизол); 2,3-дифенилиндолкарбоновой-5 (XV), 239 (из сп.); 2,3-дифенилиндолкарбоновой-4 (XVI), 234 (из сп.); IX, 256—258 (из водн. CH_3COOH); X, 231—234 (из сп.); XI, 232—235 (из сп.); $C_6H_5CON(C_6H_5)C_6H_4COOH$ -*n* (XVII), 201—202 (из сп.); нафталинкарбоновой-1 (XVIII), 164—166 (из сп.); нафталинкарбоновой-2 (XIX), 147—148. Не удалось получить ГЗД XII. 6 г ГЗД XIII и 5.8 г *n*- $CH_3C_6H_4SO_2Cl$ растворяют в пиридине, выдерживают 2 часа, выливают в разб. HCl и отделяют 6.6 г *n*-толуолсульфонильного производного ГЗД XIII (XIIIa), т. пл. 237° (разл.; из CH_3COOH). Аналогично получены *n*-толуолсульфонильные производные следующих ГЗД к-т (указана т. пл. в °C): XIV (XIVa), 250—252 (разл.; из сп.); XV (XVa), 249—250 (разл.; из сп.); XVI (XVIa), 261 (разл.; из сп.); ГЗД IX (IXa), 232 (разл.); ГЗД X (Xa), 245—246 (разл.; из сп.); ГЗД XI (XIa), 193 (разл.; из водн. сп.); XVII (XVIIa), 197—198 (разл.; из CH_3COOH).

Бензолсульфонильные производные ГЗД к-т (обозначения те же): XVIII (XVIIIa), 218—219 (разл.; из сп.); XIX (XIXa), 189 (разл.; из сп.); *n*-нитробензолсульфонильное производное ГЗД, 1,2,3,4-тетрагидрокарбазолкарбоновой-6 к-ты (XX, XXI к-та), 231—233 (разл.; из CH_3COOH); *n*-нитробензолсульфонильное производное ГЗД 9-метил-XXI (XXII, XXIII к-та), 219—221 (разл.; из CH_3COOH). 18 г XIIIa в 150 мл этиленгликоля обрабатывают при 160° 24 г безводн. Na_2CO_3 , через 2 мин. выливают в воду, отфильтровывают IV и хроматографируют его бензольный р-р на Al_2O_3 ; выход IV 8.5 г, т. пл. 138—139° (спекается при 121—123°, из сп.); *n*-нитрофенилгидразон (НФГ), т. пл. 240—241° (из CH_3COOH); семикарбазон, т. пл. 209—210° (из сп.); анил, т. пл. 157—159° (из сп.). IV конденсируется с CH_3NO_2 в CH_3OH в присутствии NaOH, образуя 2,3-дифенил-7-(2'-нитровинил)-индол, т. пл. 197° (из CH_3COOH). С $CH_2(COOH)_2$ в пиридине IV дает 2,3-дифенил-7-(2'-карбоксивинил)-индол, т. пл. 198° (из CH_3COOH). Оксим IV при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ (40 мин.) превращается в 7-циан-2,3-дифенилиндол, т. пл. 221—223° (из бzl.). IV (0.5 г) при нагревании с 0.5 г $C_6H_5N(CH_3)_2$ и 0.2 г $ZnCl_2$ (140—150°, 4 часа) дает бис-(*n*-диметиламинофенил)-(2,3-дифенилиндол-7)-метан, т. пл. 189—190° (из сп.). Проацетилировать IV не удалось. Из 8.5 г XIVa аналогично IV получено 1.5 г III, т. пл. 187—188° (из бzl.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 304—307° (разл.); азин, т. пл. 280—282°; анил, т. пл. 199—200° (из сп.). Из III конденсацией с $CH_3COOC_6H_5$ в спирт. NaOH синтезирован 2,3-дифенил-6-(2'-бензоилвинил)-индол, т. пл. 242—243° (из сп.), конденсацией III с ацетоном сходным образом получен 2,3-дифенил-6-(2'-ацетилвинил)-индол, т. пл. 210—212° (из сп.). Из 20 г XVa подобно IV синтезированы 1.4 г II, т. пл. 208—210° (из бzl.). Одновременно получено 2.2 г азина II, т. пл. 329—330° (из анизол). ДНФГ II, т. пл. 305—306° (разл.); НФГ, т. пл. 252—254° (из водн. сп.); семикарбазон, т. пл. 332—335° (из анизол); анил, т. пл. 185—186° (из сп.); 5-(2'-ацетилвинил)-2,3-дифенилиндол, т. пл. 240—241° (из сп.). II не ацетилируется и не метилируется; продукты конденсации II с CH_3NO_2 и $CH_2(COOH)_2$ не кристаллизуются. Из 3.7 г XVIa синтезировано 0.5 г I, т. пл. 204—205° (из бzl.); ДНФГ, т. пл. 340—312° (разл.); азин, т. пл. 310—312°. Из 8.5 г IXa получено 2.5 г VII, т. пл. 126—127° (из сп.), ДНФГ, т. пл. 279—281° (разл.), НФГ, т. пл. 212—213° (из сп.), семикарбазон, т. пл. 220—222° (из сп.), азин, т. пл. 269—271°, анил, т. пл. 74—75° (из сп.), оксим, т. пл. 99—100° (из сп.); 7-циан-2,3-диметилиндол, т. пл. 158—160° (из петр. эф.); 2,3-диметил-7-(2'-ацетилвинил)-индол, т. пл. 182—183° (из сп.); 2,3-диметил-7-(2'-нитровинил)-индол, т. пл. 240—242° (из сп.); 2,3-диметил-7-(2'-карбоксивинил)-индол, т. пл. 219—220° (разл.; из водн. CH_3COOH). Из 5 г XIa синтезировано 0.1 г VI, т. пл. 95—96° (из бzl.), нестойк, р-ры VI быстро краснеют; ДНФГ, т. пл. > 340° (разл.). Одновременно с VI выделено 1.5 г гидразона из VI и ГЗД XI, т. пл. 309—313°. 15 г Xa дали 1.05 г V, т. пл. 137—139° (из бzl.). Одновременно с V выделено 2 г гидразона из V и ГЗД X, т. пл. 314—317° (из $C_6H_5NO_2$). ДНФГ V, т. пл. 290° (разл.), азин, т. пл. 333—334°, анил, т. пл. 165—166° (из сп.); 5-(2'-ацетилвинил)-2,3-диметилиндол, т. пл. 147—148° (из водн. сп.). 10 г XVIIa разлагают аналогично описанному выше для XIIIa, выливают в воду, извлекают эфиром и вытяжку вбальтывают с насыщ. р-ром $NaHSO_3$; выход бисульфитного производного 1-формилнафталина ~ 90%; альдегид, т. кип. 153°/12 мм. Из эфирной вытяжки, полученной после разложения XIXa, выделено 3 г 2-формилнафталина, т. пл. 58° (из водн. CH_3OH), гидразон, т. пл. 149—151° (из сп.), и небольшое кол-во *N,N'*-ди-(нафтоил-2)-гидразина, т. пл. 238—240° (из сп.).

Из 5 г XVIIa аналогично IV получено 0,65 г VIII, т. пл. 95—97° (из бзл.), и одновременно выделено ~ 0,2 г соответствующего азина, т. пл. 231—233° (из сп.). При разложении 5 г XVIIa в 20 мл гликоля действием р-ра гликолята Na (из 1 г Na и 20 мл гликоля) при 160° (2 мин.) получено 0,95 г VIII и ~ 0,2 г азина. ДНФГ VIII, т. пл. 243—245° (из CH₃COOH); семикарбазон, т. пл. 220—223° (из сп.). Для изучения условий получения лучших выходов 6-формил-1,2,3,4-тетрагидрокарбазола (XXIV), *n*-толуолсульфонильное производное ГЗД XXI (XXIa) и XX подвергали разложению (160°, 2 мин.) действием Na₂CO₃ или гликолята Na в гликоле. Выход XXIV из XX соответственно 22 и 10%, из XXIa 3,2 и 30%, т. пл. 142—144°. 9-метил-XXIV получен аналогично из XXII с выходом 23 и 11%, из *n*-толуолсульфонильного производного ГЗД XXIII с выходом 5,4 и 34%, т. пл. 94—95°. Во всех случаях при синтезе XXIV и 9-метил-XXIV одновременно образовался соответствующий азин. 85,6 г C₆H₅CONHC₆H₅ суспендируют в 400 мл безвод. толуола, нагревают с 89 г PCl₅ (100°, 1 час) до прекращения выделения HCl, упаривают досуха, затвердевший C₆H₅C(Cl)=NC₆H₅ растворяют в 320 мл эфира, фильтрат смешивают с 78,6 г *n*-HOC₆H₄COOC₂H₅ и р-ром C₂H₅ONa (из 16 г Na и 320 мл спирта), через 12 час. р-рители отгоняют и получают C₆H₅C(=NC₆H₅)OC₆H₄COOC₂H₅-*n*, т. пл. 83—85° (из сп.). Соответствующий *n*-карбометоксизомер (XXV) синтезируют аналогично из *n*-HOC₆H₄COOCH₃ в CH₃OH, т. пл. 107° (из CH₃OH). 9 г XXV нагревают 2 часа при 270—280° и получают 7,3 г C₆H₅N(COC₆H₅)-C₆H₄COOCH₃-*n*, т. пл. 107—108°. C₆H₅N(COC₆H₅)C₆H₄COOC₂H₅-*n*, т. пл. 99—101° (из сп.). Из C₆H₅C(Cl)=NC₆H₅ и *m*-HOC₆H₄COOC₂H₅ образуется не кристаллизующийся эфир C₆H₅C(=NC₆H₅)OC₆H₄COOC₂H₅-*m*, который при действии спирт. КОН (~ 20°, 3 часа) гидролизуется в соответствующую к-ту, т. пл. 174° (из сп.). Как к-та, так и эфир, при 200—300° не превращаются в замещ. дифениламин. Из 24,6 г C₆H₅CONHC₆H₅ и 15,3 г *m*-HOC₆H₄CHO получено 13,2 г C₆H₅C(=NC₆H₅)OC₆H₄CHO-*n* (XXVI), т. пл. 73°. Аналогично синтезируют мета-изомер XXVI, т. пл. 84° (из сп.). Оба изомера не удалось превратить в *N*-бензоилформилдифениламин. Анил XXVI, т. пл. 118° (из сп.), при нагревании (270°, 40 мин.) перегруппировался в C₆H₅CON(C₆H₅)C₆H₄CH=NC₆H₅, т. пл. 142° (из сп.), однако последний не гидролизался в VIII. 2,2 г XIII кипятят 1,5 часа с 8 мл SOCl₂ в 40 мл CHCl₃ и получают хлорангидрид XIII, т. пл. 140—141° (из петр. эф.). Амид XIII, т. пл. 186—187° (из бзл.), ангид, т. пл. 148—149° (из бзл.). Приведены частоты в ИК-спектре I—VII. Часть I см. РЖХим, 1958, 14479.

Г. Браз
77660. Синтез фталоцианина из фталонитрила. Бородкин В. Ф., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 5, 813—816

При нагревании бензольного р-ра фталонитрила (I) с Na и CH₃OH образуется Na-фталоцианин (II); если кипятить 3 часа бензольный р-р I с CH₃ONa, получают аддукт (III), превращающийся при нагревании без р-рителя в II, а при кипячении с CH₃OH или со смесью CH₃OH-C₆H₆ во фталоцианин (IV); в кипящем р-ре CH₃ONa из I также образуется IV; если же р-ция проводится при *t*-ре < 40°, получается в-во (V), т. пл. 116—118°, имеющее состав Na-производного метокси-иминоизоиндоленина, превращающееся при нагревании в IV, а при р-ции с NH₃ при 100° в 1,3-дииминоизоиндолин, т. пл. 196°. Приведены предполагаемые ф-лы строения III и V и схема образования II и IV.

Л. Щукина

77661. Дополнение к сообщению: продукты метилирования и этилирования тетрагидрокарбазола. Берлаге, Каррер (Nachtrag zur Mitteilung: Die Methylierungs- und Äthylierungs-produkte des Tetra-

hydro-carbazols. Berlage F., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 2, 582 (нем.)

К опубликованным кривым поглощения вносятся дополнительно данные примененных кон-ций р-ров. Ординатами кривых являются lg E_{см}%. См. РЖХим, 1957, 71645.

Ю. Розанова

77662. Гидрогенолиз эфиров жирных кислот и 4-дезоксипиридоксина. Сакураги (Hydrogenolysis of fatty acid esters of 4-desoxyripyridoxine. Sakuragi Taketami), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 129—131 (англ.)

Установлено, что гидрирование 3,5-диацетата (I) и 3,5-дипальмитата 4-дезоксипиридоксина (II) 4-дезоксипиридоксин) в присутствии Pt- и Pd-катализаторов при ~ 20° и 2 ат приводит к гидрогенолизу сложноэфирной группы и положению 5 с образованием соответствующих 3-ацилированных 2,4,5-триметил-3-пиридинов. При гидрировании II и 3-монопальмитата II (III) образуется смесь в-в с HOCH₂ и CH₃-группами в положении 5. Пальмитат 2,4,5-триметил-3-пиридинола (IV) при гидрировании в тех же условиях не изменяется, а 5-пальмитат 3,0-бензил-4-дезоксипиридоксина (V) превращается в 2,4,5-триметил-3-пиридинол (VI). При гидрировании пиридоксина (VII) образуются II и VI. Последний является антагонистом VII и в опытах с *Saccharomyces carlsbergensis* (ATCC 4228) в 8 раз менее активен, чем II. При взаимодействии хлоргидрата 3,0-бензил-4-дезоксипиридоксина (т. пл. 201—202°) с пальмитоилхлоридом (VIII) в смеси CHCl₃ и пиридина получают V, выход 54%, т. пл. 46—47° (из водн. ацетона). Аналогично из VI получают IV, выход 64% т. пл. 58—60° (из CH₃OH); хлоргидрат, т. пл. 139—140° (из сп.-эф.). Смесь 0,2 г хлоргидрата II (IIa), 3 мл (CH₃CO)₂O и 3 мл лед. CH₃COOH кипятят 1 час; получают хлоргидрат I, выход 70%, т. пл. 157,5—159° (из CH₃OH-эф.). К р-ру 0,95 г IIa в 30 мл воды, содержащей 0,45 г NaOH, прибавляют 1,37 г VIII в ~ 25 мл ацетона, размешивают 2 часа при ~ 20°, извлекают эфиром, вытяжку упаривают, остаток кристаллизуют из спирта, растворяют в смеси изопропанола (IX) и эфира (1:5) и обрабатывают HCl (газ); получают хлоргидрат III, т. пл. 172—172,5°. Образующиеся при гидрировании (осуществляемом в CH₃OH, спирте или IX с PtO₂ в 5%-ном Pd/C) IIa и хлоргидрат VI идентифицированы хроматографией на бумаге в системе бутанол-вода с применением 1%-ного р-ра N,2,6-трихлор-*n*-хинонимина в C₆H₆ в качестве проявителя.

Л. Яхонтов

77663. Гетероциклические соединения. 55. Синтетические обезболивающие вещества. XVI. Синтез 1-алкенил-2,5-диметил-4-фенил-4-пиперидолов и их пропаноновых эфиров. Аналоги промедола и изопроме-дола. III. Назаров И. Н., Шарифканов А. Ш., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 2005—2012

Взаимодействием C₆H₅Li (I) с 1-алкенил-2,5-диметил-пиперидонами (II) синтезированы 1-кротил-(III), 1-(γ,γ-диметилалил)- (IV), 1-(γ-хлоркротил)- (V) и 1-(5-метилгексадиен-2,4-ил)- (VI) 2,5-диметил-4-фенил-4-пиперидолы. При р-ции последних с C₂H₅COCl (VII) в присутствии (C₂H₅CO)₂O получены соответствующие пропаноновые эфиры. К 5,5 г Li в 110 мл абс. эфира прибавляют за 2 часа 57 г C₆H₅Bg в 115 мл абс. эфира, кипятят 1,5 часа, охлаждают до -10°, прибавляют за 1,5 часа 54,4 г II (алкенил-CH₂CH=CHCH₃) в 115 мл абс. эфира, оставляют на ~ 12 час. при ~ 20°, кипятят 2 часа (все описанные превращения осуществляют в атмосфере N₂), обрабатывают при 0° 150 мл воды, водн. слой насыщают NaOH и извлекают эфиром; получают смесь стереоизомерных III, выход 74,6%, т. кип. 133—135°/2 мм (кристаллизуется при стоянии). Дробной кристаллизацией смеси из бензина получают: γ-III, выход 17% (от смеси), т. пл. 102—103°; хлор-

гидрат (ХГ), т. пл. 138—140°; β-III, выход ~ 9% (от смеси), т. пл. 97—98°; ХГ, т. пл. 199—200°. Аналогично при р-ции соответствующих II с I получают (указаны в-во, выход в % от смеси стереоизомеров, т. пл. в °C, т. пл. ХГ в °C): γ-IV, 27, 115,5—116,5, 163—164 (из сп.-ацетона); β-IV, 10, 105,5—106,5, 202—203 (из ацетона); α-IV, ~ 2, 109,5—110,5, 211—212 (из сп.-эф.); γ-V, 14, 110—111, 137—139; β-V, 25, 134—135, 190—191; α-V, 4, 132—133, 206—207; также получен VI (некристаллизующаяся смесь изомеров), выход 73%, т. кип. 160—170°/1 мм. При каталитич. гидрировании γ-III, β-III, γ-IV, β-IV, α-V и γ-V и β-V над скелетным Ni в безводн. спирте получают соответственно γ-бутиланалог γ-III (IX), т. пл. 95—96°, β-бутиланалог β-III (XI), т. пл. 69—70°, γ-изоамиланалог γ-IV, т. пл. 109—110°, β-изоамиланалог β-IV, т. пл. 82—83°, α-изоамиланалог α-IV, т. пл. 104—105°, IX и X. Смесь 2,6 г γ-III, 6 мл VIII и 2,5 мл VII нагревают 10 час. при 115—120°, упаривают в вакууме и обрабатывают эфиром; получают ХГ пропионата γ-III, выход 44%, т. пл. 169—170° (здесь и далее из сп.-ацетона). В близких условиях получают ХГ следующих пропионатов (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °C): β-III, 82, 181—182; β-IV, 52, 163—164; γ-V, 44, 182,5—183,5; β-V, 62, 161—162. Смесь 4 г γ-IV, 3,5 мл VII, 10 мл абс. C₆H₆ и 0,3 г Mg размешивают 11 час. при 90—100°, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 15 мл воды, обрабатывают K₂CO₃ и извлекают эфиром; к фракции с т. кип. 135—155°/1 мм (3,3 г) прибавляют бензин, фильтруют и р-р насыщают сухим HCl (газ); получают ХГ пропионата γ-IV, выход 30,1%, т. пл. 188—189°. Описанные выше пропионовые эфиры в ~ 3 раза менее активны, как анальгетики, чем промедол и изопромедол. β-формы более активны, чем γ-формы. Сообщ. 54 см. РЖХим, 1958, 28780. А. Травин 77664. γ-Бензилпиридиний-N-циклопентадиенилид.

Курсанов Д. Н., Баранецкая Н. К., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 3, 362—363

Синтезирован γ-бензилпиридиний-N-циклопентадиенилид (I), который по свойствам ближе к пиридиний-циклопентадиенилиду (II), чем к изомерному N-бензилпиридиний-γ-циклопентадиенилиду (III). Р-р 4,1 г циклопентадиена в 5 мл CHCl₃ бромнруют при т-ре от -50 до -40° 9,9 г Br₂ в 5 мл CHCl₃, приливают 12 мл CHCl₃, добавляют при 25° 21,1 г γ-бензилпиридиния (пикрат, т. пл. 137—138°), через 48 час. обрабатывают 34 мл 15%-ного NaOH, фильтруют и получают I, выход 12,4%, т. пл. выше 250° (из бзл.). Приведены УФ-спектры I—III.

Л. Виноград 77665. Изучение никотинамида. I. Синтез никотинамида. Арай (Arai Atsuki), Кобаяси ригаку кэнкюсё хококу, Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res., 1957, 7, № 2, 116—120 (японск.; рез. англ.)

Изучен синтез никотинамида (I) из альдегидколлина (II) через пиридиндикарбоновую-2,5 (III) и никотиновую (IV) к-ты. Взаимодействием паральдегида и NH₃ получают II и окисляют его Cu(NO₃)₂ до III. Нагреванием с водой в автоклаве декарбоксилируют III и полученную с хорошим выходом IV действием NH₃ под давлением превращают в I, выход 84%.

Т. Краснова 77666. Синтез хинуклидин-3-уксусной кислоты. Михлина Е. Е., Рубцов М. В., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 103—110

Описан синтез хинуклидин-3-уксусной к-ты (I) из 4-(β-оксипропил)-пиридина (II) через 4-(β-метоксипропил)-пиридин (III), 1,1,1-трихлор-2-окси-3-(пиридил-4')-4-метоксипропан (IV), этиловый эфир 4-метокси-3-(пиридил-4')-кетоновой к-ты (V) и этиловый эфир 4-метокси-3-(пиридил-4')-масляной к-ты (VI). Показано, что II и его сложные эфиры с уксусной (VII) и бензойной (VIII) к-тами под влиянием времени, т-ры и др. факторов легко превращаются в 4-винилпиридин

(IX). 806 г смеси β- и γ-пиколинов, 180 г 40%-ного формалина и 700 мл воды кипятят 16 час., упаривают и извлекают 400 мл смеси эфира с CHCl₃ (1:1); получают II, выход 29,6 г, т. кип. 140—141°/9 мм; пикрат, т. пл. 132,5—134°. Ацетилирование II ацетилхлоридом в пиридине (0—10°, 1,5 часа) приводит к VII, выход 83,8%, т. кип. 124°/8 мм, n_D²⁰ 1,5022; хлоргидрат, т. пл. 98—100°. При взаимодействии II с C₆H₅COCl получен VIII; хлоргидрат, выход 60%, т. пл. 121—123° (из сп.-эф.). Конденсация 2,4 г хлорала (X) в 15 мл C₆H₆ и присутствии 6 капель лед. CH₃COOH и 8 капель пиперидина (XI) (83°, 16 час.) приводит к 1,1,1-трихлор-3-(пиридил-4')-2,4-диоксипропану, выход 10%, т. пл. 117—119° (из бзл.), и 1,1,1-трихлор-2-окси-3-(пиридил-4')-бутену-4 (XII); хлоргидрат, выход 0,4 г, т. пл. 153—154° (разл.; из сп.-эф.). При увеличении времени р-ции до 30 час. получают 29,4% XII, т. пл. 128—129° (из бзл.). Смесь 28 г хлоргидрата 4-(β-хлорэтил)-пиридина и р-ра CH₃ONa (из 33 г Na и 260 мл CH₃OH) кипятят 1 час; получают III, выход 42,6%, т. кип. 92—93°/10 мм; пикрат, т. пл. 93—95° (из сп.). Смесь 23,4 г III, 25,2 г X, 0,8 мл лед. CH₃COOH и 1,5 г XI нагревают 29 час. при 50—55° и разбавляют этилацетатом; получают IV, выход 46,3%, т. пл. 172° (из сп.). К 10,7 г KOH в 210 мл спирта прибавляют 9 г IV, оставляют на 15 час. при ~ 20°, нагревают 2 часа при 40—50°, обрабатывают CO₂, фильтрат упаривают в вакууме, прибавляют 20 мл 7%-ной HCl в спирте, кипятят 3 часа, упаривают, обрабатывают 20 мл 50%-ного р-ра K₂CO₃ и извлекают эфиром; получают V, выход 63%, т. кип. 118—119°/0,1 мм. Р-р 6,32 г V в 60 мл абс. спирта, к которому прибавляют спирт. р-р, содержащий 1,04 г HCl (газ), гидрируют над 0,3 г PtO₂ при ~ 20°; получают хлоргидрат VI (VIa), выход ~ 100%; основание, т. кип. 105—108°/0,1 мм. Смесь 1,2 г VIa и 20 мл 67%-ной HBr нагревают 12 час. при 100—120° в запаянной трубке, упаривают досуха в вакууме, остаток нагревают 6 час. при 60—65° с 7 мл SOCl₂, упаривают в вакууме, нагревают 3 часа с 7 мл абс. спирта, упаривают, обрабатывают 50%-ным р-ром K₂CO₃, извлекают эфиром, вытяжку упаривают, прибавляют 5 мл пиридина, кипятят 2 часа, упаривают, обрабатывают 4 мл 25%-ного р-ра K₂CO₃ и извлекают эфиром; получают этиловый эфир I (XIII), выход 27%, т. кип. 91—93°/0,15 мм. Смесь 0,12 г XIII и 2 мл 18%-ной HCl кипятят 5 час.; получают хлоргидрат I, т. пл. 238° (разл.).

Л. Яхонтов 77667. Синтез 3-бром-8-меркаптохинолина (3-бромтиооксина). Банковский Ю. А., Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф., Изв. АН ЛатвССР, Latv PSR Zinatnu Akad. vestis, 1958, № 2, 115—119 (рез. лат.) Синтезирован 3-бром-8-меркаптохинолин (I), образующий Na-соль, C₉H₅NBrSNa·2H₂O, и окисляющийся в щел. р-рах в дисульфид (SNC₉H₅Br)₂ (II), т. пл. 257°. Сульфат 3-бромхинолина сульфурюют 60%-ным олеумом в 3-бромхинолин-8-сульфоокислоту (III); Na-соль III действием PCl₅ при 140° превращают в сульфохлорид, который восстанавливают SnCl₂ и HCl в I, выделяемый в виде хлороловянной соли (IV); IV превращают по Шоттен-Бауману в бензоильное производное, гидролизуют в I, выход 24%, т. пл. 59° (из разб. сл.); или разлагают IV р-ром NaOH, фильтруют, к р-ру приливают по каплям 30%-ную H₂O₂, полученный II кипятят 45 мин. с 0,1 л конц. HCl и 7 г NaH₂PO₄, р-р нейтрализуют и отделяют I.

Д. Витковский 77668. Амидометилирование хинолина. Адати, Оота (Adachi Kikuo, Oota Masahisa), Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмбо, Annual Rept Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1957, 7, 10—13 (японск.; рез. англ.)

При взаимодействии хинолина с N-оксиметилфтали-

мидом синтезированы 8-(I) и 5-фталимидометилхинолин (II), т. пл. 223—224 и 176—180° соответственно. Строение I—II доказано следующим образом: при обработке II N_2H_4 с последующим гидролизом получают 5-аминометилхинолин (III); диникрат, т. пл. 208—240° (разл.), который действием HNO_2 превращают в 5-оксиметилхинолин (IV); пикрат, т. пл. 167—170°; последний окисляют $KMnO_4$ в хинолинкарбоную-5-к-ту (V); пикрат этилового эфира V, т. пл. 163°. Аналогично из I синтезируют следующие 8-аналоги III (диникрат, т. пл. 197—201,5° (разл.)), IV (пикрат, т. пл. 157—161°) и V, т. пл. 183—184°.

Р. Глушков
77669. О фенольном побочном продукте при получении N-окиси лепидина. Откай, Танида (Über ein phenolisches Nebenprodukt bei der Darstellung von Lepidin-N-oxyl. Ochiai Eiji, Tanida Hiroshi), *Pharmac. Bull.*, 1957, 5, № 6, 621—622 (нем.).

При окислении лепидина в уксуснокислом р-ре 30%-ной H_2O_2 (10 час., 90°), кроме N-окиси лепидина, т. пл. 113—115°, пикрат, т. пл. 179—181, образуется 3-окси-4-метилкарбостирил (I), выход 0,4%, т. пл. 218—220° (из ацетона), строение которого подтверждено данными УФ- и ИК-спектров. Приведены кривые УФ-спектров I, 2-метил-3-оксихинолина и N-окиси последнего.

Л. Щукина
77670. Синтез алкоксизамещенных кетонов изохинолинового ряда. Линевич Л. И., *Ж. общ. химии*, 1958, 28, № 4, 1076—1082.

С целью изучения физиологич. активности алкоксизамещ. кетонов изохинолинового ряда разработан метод получения (1-этоксиг)- (I), (1-пропокси)- (Ia), (1-бутоксиг-7,8-диметоксиг)- (Ib) и (1,7,8-триметоксигизохинолил-3)-фенилкетона (Iв) циклизацией бензилметилового эфира опиановой к-ты (II) с отгонкой воды с C_6H_6 (другие методы дают худшие результаты), аминированием с колич. выходом образовавшегося (7,8-диметоксигизокумарил-3)-фенилкетона (III) до (7,8-диметоксигизокумарил-3)-фенилкетона (IV), 6-месячной обработкой (8—10°) р-ром NH_4OH [при нагревании III с р-ром NH_4OH выход IV ~ 50%, т. е. ниже, чем в лед. CH_3COOH , причем побочно образуется (2-карбоксиг-3,4-диметоксигфенил)-пировиноградная к-та (V)]. Хлорированием IV действием $POCl_3$ (PCl_5 и другие условия приводят к худшим результатам) и взаимодействием образовавшегося (1-хлор-7,8-диметоксигизохинолил-3)-фенилкетона (VI) с р-ром $RONa$ в ROH (VIIa $R = C_2H_5$, б $R = C_3H_7$, в $R = C_4H_9$, г $R = CH_3$). При восстановлении VI действием $SnCl_2$ в конц. HCl получен (7,8-диметоксигизохинолил-3)-фенилкетон (VII). I—IV, VI и VIII охарактеризованы получением их 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ); оксим и семикарбазон III и IV получить не удалось. Смесь 3,28 г II и 10 мл C_6H_6 нагревают, отгоняя р-ритель, до 160—170°, через 15—20 мин. прибавляют 10 мл спирта и 10 мл толуола и получают III, выход ~ 90%, [в присутствии $HN(C_2H_5)_2$ (16 час., ~ 100°) выход ~ 60%, а при нагревании II в вакууме (250—300°, 2 часа) выход 70%], т. пл. 172° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 256° (из сп.-этилацетата). Смесь 0,5 г III и 25 мл 25%-ного р-ра NH_4OH оставляют на 6 месяцев (8—10°) и получают IV, выход колич., т. пл. 199° (из сп.). При 6-часовом кипячении III в р-ре NH_4OH из фильтрата (после отделения IV) при подкислении получена V, выход 40%, т. пл. 128—130° (из водн. CH_3OH). 3,1 г IV нагревают с 3,1 мл $POCl_3$ (20 мин., ~ 100°), охлаждают, выливают на лед и получают VI, выход 99%, т. пл. 144° (из бзл. или сп.); ДНФГ, т. пл. 236—242° (из $C_6H_5NO_2$). К р-ру 3,28 г VI в 150 мл VIIa—г прибавляют р-р 0,25 г Na в 10 мл VIIa—г, нагревают 16 час. (60—70°), выливают в 300 г воды со льдом и получают [перечисляется в-во, выход в %, т. пл. в °C (из сп.), т. пл. °C ДНФГ, (из сп.-этилацетата)]: I, 79, 120, 240; Ia, 82, 78, 178; Ib, 84,

91—92, 137—138; Iв, 85, 134, 174—175. Смесь 3,28 г VI, 2,48 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и 12 мл конц. HCl нагревают 30 мин. при ~ 100° через 3 часа охлаждают, осадок нагревают с 50 мл 10%-ного KOH (0,5 часа) и выделяют VIII, выход 35%, т. пл. 104° (из петр. эф. и из сп.); ДНФГ, т. пл. 268° (из $C_6H_5NO_2$), и в-во (1,4 г) с т. пл. 238° (из $C_6H_5NO_2$).

В. Зарецкий
77671. Гетероциклические соединения. Часть XXXII. Нитрование и бромирование 1-метил- и 3-метил-1,2,3,4-тетрагидро-5-акридонов. Десай, Десай, Найк (Heterocyclic compounds. Part XXXII. Nitration and bromination of 1-methyl- and 3-methyl-1:2:3:4-tetrahydro-5-acridones. Desai R. D., Desai B. M., Naik N. N.), *J. Indian Chem. Soc.*, 1958, 35, № 2, 88—90 (англ.).

2,2 г 1-метил-1,2,3,4-тетрагидроакридоны (I) растворяют в 15 мл H_2SO_4 (d 1,84), охлаждают, приливают охлажд. до -5° смесь 0,42 мл конц. HNO_3 и 5 мл конц. H_2SO_4 , выдерживают 14 час. в рефрижераторе, выливают на лед и отфильтровывают 7-нитро-I (Ia), т. пл. 310° (из толуола). Аналогично действием 0,84 мл HNO_3 и 5 мл конц. H_2SO_4 на I синтезируют 7,9-динитро-I (Ib), т. пл. 315° (из сп.). 3-метил-1,2,3,4-тетрагидроакридон (II) в условиях, указанных при получении Ia, дает 7-нитро-II (IIa), т. пл. 324° (из сп.), и 9-нитро-II, т. пл. 236°, выделенный из спирт. маточного р-ра. Подобно Ib получают 7,9-динитро-II, т. пл. 271° (из сп.). 2,2 г I растворяют в 12 мл лед. CH_3COOH , охлаждают до 5°, прибавляют кристаллик I_2 и приливают 5 мл 20%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH . Перемешивают 1 час при 10°, выдерживают 24 часа в рефрижераторе, выливают в воду и отделяют 7-бром-I (Iг), т. пл. 292° (из сп.). При бромировании в этих условиях II образуются 7-бром-II (IIб), т. пл. 321° (из 90%-ного сп.), и 9-бром-II, т. пл. 317° (из сп.- CH_3OH , 2:1), отделенный из водно-спирт. маточного р-ра от IIб. Аналогичным образом получают также 7,9-дибром-I, т. пл. 215° (из сп.), и 7,9-дибром-II, т. пл. 151° (из сп.). Для доказательства строения некоторые соединения синтезированы встречным путем: Ia нагреванием 5- NO_2 -2- $NH_2C_6H_3COOH$ с 1-метилциклогексаном (III) (130—140°, 2 часа, затем 220—230°, 1 час.); Ib нагреванием III с 3,5-(NO_2)₂-2- $NH_2C_6H_3COOH$ (130—140°, 2 часа, затем 220—230°); Iв нагреванием 5-Br-2- $NH_2C_6H_3COOH$ с III (180°, 1 час, затем 230—240°, 45 мин.); Iг из 3,5-Br-2- $NH_2C_6H_3COOH$ и III; IIa из 5- NO_2 -2- $NH_2C_6H_3COOH$ и 3-метилциклогексанона. Часть XXXI см. РЖХим, 1957, 57503.

Г. Браз
77672. Исследование строения глутининовой кислоты. Сообщение I. О гетероциклических производных алленовых кислот. Корсано, Капито, Бонамико (Ricerche sulla struttura dell'acido glutinico. Nota I. Sui composti eterociclici derivati dagli acidi allenici. Corsano Stefano, Capito Luciana, Bonamico Mario), *Ann. chimica*, 1958, 48, № 2, 140—155 (итал.).

Продукты озонолиза и р-ции глутининовой к-ты, $HOOCCH=C=CHCOOH$ (I), подтверждают ее алленовое строение. При озонировании I в CH_3COOH при 10° получены CO_2 и глиоксильная к-та, выход 90%, идентифицированная в виде n-нитро- и 2,4-динитрофенилгидразонов. При р-ции I или ее метилового эфира (Ia) с холодным эфирным р-ром CH_2N_2 образуется (см. Auwers K., Sauer E., *Ann.*, 1929, 470, 284) метиловый эфир (II) [т. пл. 139,5—140,5° (из воды), т. возг. 130° (в глубоком вакууме)] 3-карбметокси-пиразолуксусной-4 к-ты (III) [т. пл. 241—243° (разл.; из воды)], гидролизующий кипящим 20%-ным KOH в III. II синтезирован также р-цией диметилового эфира (DM) глутаминовой к-ты с избытком эфирного р-ра CH_2N_2 и окислением полученного пиразолина Br_2 в эфирной среде. Щел. р-р $KMnO_4$ окисляет III в пиразолдикарбо-

новую-3,4 к-ту, т. пл. 255° (разл.; из подкисленной HNO₃ воды); ДМ, т. пл. 139—141° (из воды). С CHN₂-COOC₂H₅ Ia реагирует при 70°, образуя метиловый эфир. 3-карбметокс-5-карботоксипиразолуксусной-4 к-ты, т. пл. 109—110° (из разб. сп.), гидролизующийся горячей конц. HCl в 3,5 дикарботоксипиразолуксусную-4 к-ту, т. пл. 234—235° (разл.; из разб. HCl), превращающуюся при окислении щел. р-ром KMnO₄ в пиразолтрикарботоксую-3,4,5 к-ту, т. пл. 225—227° (разл.; из разб. HCl), а при термич. декарботоксилировании (250°) в 4-метилпиразол [т. пл. 141—143° (из воды)], окисляющийся KMnO₄ в пиразолкарботоксую-4 к-ту, т. пл. 270—275° (из воды). При нагревании Ia с C₆H₅NHNH₂ образуются метиловые эфиры 1-фенил-5-пиразолонуксусной-3 к-ты, т. пл. 92—93° (из петр. эф.), и 1-фенил-3-пиразолонуксусной-5 к-ты, т. пл. 149—150° (из разб. сп.), гидролизующиеся в к-ты, т. пл. 130—132° (из воды), R_f 0,58 (сп.-NH₃-вода, 80:5:15), и 180° (из воды), R_f 0,51 (сп.-NH₃-вода) соответственно; последняя декарботоксилирована при 190° в 1-фенил-5-метилпиразолон-3, т. пл. 167—168°, R_f 0,73 (сп.-NH₃-вода), R_f 0,93 (C₆H₅ОН-CH₃COOH-вода, 63:10:27). Д. В.

77673. 1,3,5-триарил-2-пиразолины для использования в сцинтиллирующих растворах. Вилей, Ярбо, Хайес, Хансбери, Нильсен, Каллахэн, Селлерс (1,3,5-triaryl-2-pyrazolines for use as scintillation solutes. Wiley Richard H., Jarboe C. H., Hayes F. N., Hausbury E., Nielsen J. T., Callahan P. X., Sellers M. C.), J. Organ. Chem. 1958, 23, № 5, 732—738 (англ.)

Изучена сцинтиллирующая способность ряда син-

тезированных и известных N(R'')N=C(R')CH₂CHR (Ia—т, где а R = R'' = n-бифенил, R' = C₆H₅; б R = R' = C₆H₅, R'' = n-бифенил; в R = n-CH₃OC₆H₄, R' = C₆H₅, R'' = n-бифенил; г R = 9-антрил, R' = R'' = C₆H₅; д R = n-бифенил, R' = R'' = C₆H₅; е R = n-бифенил, R' = 2-нафтил, R'' = C₆H₅; ж R = n-CH₃OC₆H₄, R' = n-бифенил, R'' = C₆H₅; з R = 3,4-диэтоксифенил, R' = n-бифенил, R'' = C₆H₅; и R = 1-нафтил, R' = n-бифенил, R'' = C₆H₅; л R = n-(C₂H₅)₂NC₆H₄, R' = n-бифенил, R'' = C₆H₅; м R = 1-нафтил, R' = R'' = C₆H₅; н R = n-CH₃OC₆H₄, R' = C₆H₅, R'' = n-CH₃OC₆H₄; о R = R' = C₆H₅, R'' = n-бифенил; п R = R' = n-CH₃OC₆H₄, R'' = C₆H₅; р R = n-(CH₃)₂NC₆H₄, R' = R'' = C₆H₅; с R' = R'' = C₆H₅, R = n-C₆H₄ОН; т R = n-C₆H₄ОН, R' = R'' = C₆H₅), которая в ряде случаев приближается к 2,5-дифенилоксазолу (3 г/л, Ba¹³⁷ в качестве источника электронов). Ia—л получают из соответствующих RCH = CHCOR' (IIa—л) и R''NHNH₂. К 3,64 г 4-C₆H₅-C₆H₄CHO и 3,92 г 4-C₆H₅C₆H₄COCH₃ в 130 мл спирта добавляют 4 мл 20%-ного CH₃ONa, через 20 час. фильтруют и получают (IIy) (R' = R'' = n-бифенил), выход 80%, т. пл. 195—197° (из бэл.). Аналогично из соответствующих альдегидов и метилкетонов получают IIг—е, з, к, л, а также (IIф—ч, где ф R = n-фенилен, R' = 3-бис-1-(3'-пиридил)-акридил; х R = 1-нафтил, R' = 2-нафтил; ц R = C₆H₅, R' = 2-нафтил; ч R = n-(CH₃)₂NC₆H₄, R'' = n-бифенил) (указаны продукт, выход в % и т. пл. в °C): IIг, 76, 124—125 (из бэл.); IIд, 72, 111,5—112,5 (из сп.); IIе, 81, 141—142 (из бэл.); IIз, 98, 147,5—149 (из сп.); IIк, 67, 149 (из ацетона); IIл, 82, 164—165 (из целлозольва); IIф, 85, 233—234 (из сп.); IIх, 79, 158—160 (из бэл.); IIц, 98, 106, (из сп.); IIч, 60, 160—163 (из водн. CH₃COOH), иногда вместо II получают (R'COCH₂)₂CHR (IIIa, ш, щ, где ш R = n-изопропилфенил, R' = n-бифенил; щ R = R' = 3-пиридил), которые также используют для получения I. Р-р 0,71 г IIa и 0,46 г 4-бифенилгидразина в 15 мл лед. CH₃COOH нагревают 2 часа при ~100°, через 14 час. при ~20°

фильтруют и получают Ia, выход 70%, т. пл. 180—183° (из сп.), аналогично из IIб—з, к, л получают Iб—з, к, л (указаны продукты, выходы в % и т. пл. в °C): Iб, 73, 178—178,5 (бэл.-сп.); Iв, 65, 150—151 (из сп.); Iг, 75, 231—233 (из бэл.); Id, 59, 168—169 (из толуола); Iе, 61, 231—233 (из толуола); Iж, 68, 185 (из ацетона); Iз, 76, 165—167 (из сп.); Ik, 65, 210 (из толуола-CH₃COOH); Il, 64, 178—179 (из толуола). К 75%-ному р-ру C₂H₅ONa в спирте добавляют смесь 3 г n-(CH₃)₂CHC₆H₄CHO и 4 г n-фенилацетофенона в 75 мл спирта и через 24 часа получают IIIш, выход 80,6%, т. пл. 210° (из целлозольва), аналогично получают IIIа, щ, выходы 93 и 80%, т. пл. 185,5—186,5° (из целлозольва) и 145—146° (из водн. сп.). Р-р 5 г IIIш и 1,1 г C₆H₅NHNH₂ в 25 мл лед. CH₃COOH нагревают 2 часа при 80°, охлаждают, фильтруют и получают Iп, выход 95%, т. пл. 167° (из сп.). Т-ры плавления Im—т: 173—174, 213—215, 204—206, 147—148, 142—143, 129—134 и 148,5—149,5° (все из сп.) соответственно. Приведены ИК- и УФ-максимумы изученных соединений. Л. Виноград

77674. О синтезе 2,4-дифенилпиразолидиндиона-3,5 (озадрина). Дыханов Н. Н., Федоренко А. Я., Прейн Н. Г., Мед. пром-сть СССР, 1958, № 2, 21—24

Вопреки литературным данным (РЖХим, 1954, 25254) при взаимодействии C₆H₅CH(COOC₂H₅)₂ с C₆H₅NHNH₂ в р-ре алкоголатов Na в CH₃ОН или в спирте (независимо от мол. соотношений реагентов и т-ры р-ции) в действительности образуется не 2,4-дифенил-3-оксипиразолон-5, а смесь двух в-в: 2,4-дифенилпиразолидиндиона-3,5 (I) и фенилгидразида фенилуксусной к-ты (II). Максим. выходы I получают ведением р-ции при т-ре 55—65° (в CH₃ОН 45% и в спирте 25—26%). I является составной частью антиревматич. препарата озадрина. К р-ру CH₃ONa или C₂H₅ONa (из 2,235 г Na в 40 мл абс. CH₃ОН или спирта) при охлаждении водной приливают смесь 23,6 г C₆H₅CH(COOC₂H₅)₂ и 10,8 г C₆H₅NHNH₂, нагревают (55°, 2 часа в CH₃ОН или 65° в спирте), выливают в 250 мл воды и получают технич. II (выход 5,7—7,5% при введении р-ции в CH₃ОН или 5,3—11% в спирте, т. пл. 169—170° (из сп.) (идентичный продукт получают кипячением эквимолярных кол-в C₆H₅CH₂COOC₂H₅, C₆H₅NHNH₂ и C₂H₅ONa в абс. спирте, выход 65—66%). Водно-спирт. фильтрат после отделения II осветляют углем и подкисляют. Выход технич. I 43—45% из р-ции в CH₃ОН или 24,2—25,8% в спирте, т. пл. 233—234° (из диоксана или сп.). Приведена растворимость I и II в воде и органич. р-рителях. Л. Антик

77675. Синтез и свойства пиразолинов. Кост А. Н., Ершов В. В., Успехи химии, 1958, 27, № 4, 431—458. Обзор. Библ. 227 назв. Ю. Р.

77676. Новый синтез альдегидов. Гидрогенолитическое расщепление N-ацилпиразолов. Рид, Кёнигштейн (Eine neue Aldehyd-Synthese. Die hydrogенолитische Spaltung von N-Acyl-pyrazolen. Ried W., Königstein F. J.), Angew. Chem., 1958, 70, № 6, 165 (нем.)

N-ацил-3,5-диметилпиразолы (I) расщепляются гидродами металлов (напр., рассчитанным кол-вом

LiAlH₄ при 0° в эфире) до [CH₃C=CHC(CH₃)=NN]-M⁺ и RCHO, соответствующего N-ацильному остатку. Предлагаемый синтез RCHO широко применим благодаря легкой доступности I (из гидразидов к-т и ацетилацетона в водно-спирт. HCl) и возможности получения ненасыщ. RCHO. Синтезированы следующие RCHO (приведены R и выход в %): C₂H₅, 80; C₆H₅CH₂, 80; C₆H₅, 96; C₆H₅CH=CH, 77. А. Точилкин

77677. О некоторых азокрасителях из 4,4'-диаминодифенил-3,3'-диоксиуксусной кислоты и N-арил-3-ме-

тил-5-аминопиразолов. Мур В. И., Михайлова Н. Ф., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 5, 805—807

Синтезированы 1-(4'-сульфамидофенил)- (I), 1-(3'-сульфамидофенил)- (II), 1-(4'-сульфофенил)- (III) и 1-фенил- (IV)-3-метил-5-аминопиразолы и их медные комплексы; показано, что заместители в фенильном ядре I—IV незначительно влияют на цвет красителей. На волокне более прочно удерживаются красители с SO_2NH_2 , чем с SO_3H -группами. К взвеси 9,35 г 3-сульфамидофенилгидразина в 250 мл воды добавляют 3 мл CH_3COOH и 4,2 г диэтонитрила, нагревают 1 час при 100° и отделяют при 0° I, выход 12,3 г, т. пл. 159—160° (из воды). Аналогично получают II—IV. Л. Щукина 77678. Фармакологически активные бензимидазолы.

I. Производные 2-меркаптобензимидазола. Кноблех, Винкельман, Ринтелен (Pharmakologisch wirksame Benzimidazole. I. 1) Derivate des 2-Merkapto-benzimidazols. Knobloch W., Winkelmann G., Rintelen K.), Arch. Pharmazie, 1958, 291/63, № 3, 113—116 (нем.)

Для исследования влияния на опухоли (водянки) у мышей синтезированы ряд производных 2-меркаптобензимидазола (I). При взаимодействии I с хиноном (II) получен аддукт (III) неустоявшегося строения. Из 1-N-(*n*-хлорбензил)-*o*-фенилендиамина, CS_2 и KOH в спирте получены 1-(*n*-хлорбензил)-I, т. пл. 211° (из сп.), и 5-хлор-I, т. пл. 290—292° (из сп.). S-метил-I получен по известному методу (Phillips M. A., J. Chem. Soc., 1928, 2393) из тиогликолевой к-ты и *o*-фенилендиамина в 4 н. HCl, выход 60%, т. пл. 118—119° (из сп.). Р-р 0,1 моля I [т. пл. 312° (из CH_3COOH)] в 100 мл спирт. р-ра NaOH кипятят 30 мин. с небольшим избытком алкилгалогенида, разбавляют 4-кратным кол-вом воды, кристаллизуют осадок из CH_3COOH или из разб. спирта и получают S-замещ. I (указаны заместители, в скобках т. пл. в °C): этил (176), бутил (135), изобутил (166), изоамил (126), кротил (134), *n*-хлорбензил (185), β -оксиэтил (хлоргидрат) (158). К 0,1 моля I в 100 мл 1 н. NaOH добавляют небольшой избыток р-ра $\text{ClCH}_2\text{COONa}$, фильтруют, подкисляют HCl и получают S-карбоксиметил-I (IV), т. пл. 191—192° (из сп.), аналогично из I и $\text{CH}_3\text{CHBrCOOH}$ получают S- α -карбокситил-I, т. пл. 182° (из CH_3COOH). К 30 г I в 250 мл 20%-ного р-ра $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ приливают р-р 23 г $\text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ в 50 мл абс. спирта, отфильтровывают NaCl, упаривают и получают этиловый эфир IV, выход 70%, т. пл. 98° (из сп.). Р-р 0,1 моля I в 100 мл CH_3COOH насыщают HCl (газ), добавляют 36 г акриловой к-ты, упаривают и получают S- β -карбокситил-I, выход 62%, т. пл. 206° (из CH_3COOH). К 7 г I в 30 мл 2 н. HCl добавляют 5 г II, нагревают до растворения, подкисляют 10 н. HCl и получают III, т. пл. 142—148°, при проведении р-ции с охлаждением и без HCl получают III, т. пл. 146°.

Л. Виноград 77679. 5-нитро- и 5-амино-2-бензилбензимидазол. Фителсон, Ротштейн (5-nitro- and 5-amino-2-benzylbenzimidazole. Feitelson B. N., Rothstein R.), J. Chem. Soc., 1958, June, 2426—2428 (англ.)

Описаны синтезы 2-бензилбензимидазола (I), 5-нитро-I (II) и 5-амино-I (III). III сильнее понижает артериальное кровяное давление, чем I при внутривенном введении кроликам; вследствие малой растворимости II не пригоден для подобного испытания. Строение II подтверждено встречным синтезом. 5,4 г *o*-фенилендиамина (IV), 6,8 г фенилуксусной к-ты (V) и 100 мл 4 н. HCl кипятят 7 час., подщелачивают и получают I, выход 72%, т. пл. 187°; хлоргидрат (XG), т. пл. 175°. К 5,7 г I в 50 мл конц. H_2SO_4 прибавляют по каплям (0°) смесь 1,6 мл конц. HNO_3 и 2,3 мл конц. H_2SO_4 , размешивают 1 час, выливают на лед, осадок растворяют в абс. спирте, нейтрализуют спирт. р-ром NaOH, фильтрат насыщают сухим HCl и отделяют при

охлаждении 3,1 г XG II, т. пл. 191° (из абс. сп.), который с небольшим выходом получен аналогично из 4-нитро-IV (IVa) и V; основание II, т. пл. 184° (из разб. сп.). 0,86 г II в 50 мл спирта гидрируют в присутствии скелетного Ni, фильтрат упаривают досуха, остаток растворяют в 15 мл абс. спирта, насыщают HCl и отделяют 0,85 г ди-XG III, т. пл. 207° (из CH_3OH). К 20 мл конц. H_2SO_4 при $t_{\text{ре}} < 0^\circ$ прибавляют смесь 5 г I и 20 мл HNO_3 (d 1,41), размешивают 1 час, выливают на лед, сухой осадок в абс. спирте нейтрализуют спирт. р-ром NaOH, фильтрат упаривают и получают 2,8 г 4,5-динитро-I (VI), т. пл. 227—228° (из сп.). 7,6 г IVa, 9 г *n*-нитро-V и 90 мл 4 н. HCl кипятят 24 часа и через 12 час. отфильтровывают 11 г неочищ. VI (7,8 г чистого VI).

О. Кильдишева 77680. Бензазолы. VII. Основания Манниха из бензимидазолтиона. Циннер, Шмитт, Шритт, Рембарц (Benzazole. VII. Mannich-Basen des Benzimidazolthions. Zinner Helmut, Schmitt Otto, Schmitt Wolfgang, Rembarz Gerhard), Chem. Ber., 1957, 90, № 12, 2852—2856 (нем.)

Бензимидазолтион (I) реагирует при метилировании преимущественно в меркаптоформе, а при взаимодействии с вторичными аминами и CH_2O по Манниху исключительно в тионовой форме, образуя 1,3-бис-(RRN-метил)-I (II). Действием безвод. HCl II превращают в кристаллич. хлоргидраты, которые однако не удается очистить из-за высокой гигроскопичности. Иодметилаты II в большинстве случаев очень нестойки. 40,5 г тонкоизмельченного I перемешивают 24 часа при 20° с р-ром 25 г CH_2N_2 в 650 мл эфира, содержащего 1,5 г (*изо*- C_3H_7) $_3\text{Al}$. Через 20 дней упаривают до ~ 100 мл и получают S-метил-I (III) и фильтрат (Ф). III кристаллизуют из смеси ацетона и спирта (1:1). К ацетоново-спирт. маточному р-ру приливают 150 мл 10%-ного р-ра NaOH, упаривают в вакууме до 100 мл и извлекают эфиром I, S-диметил-I (IV). К оставшемуся щел. р-ру прибавляют конц. HCl до pH 8 и отделяют дополнительное кол-во III, общий выход 72%, т. пл. 197—199°. Из Ф при дальнейшем упаривании выделяют IV, общий выход 12%, т. кип. 60—70° (т-ра бани)/10⁻⁴ мм, т. пл. 51—53°. Из остатка от перегонки IV возгонкой при 115° (т-ра бани)/10⁻⁴ мм выделяют 1,3-диметил-I, выход 0,25%, 12 г I растворяют в 250 мл 1,6%-ного р-ра NaOH, добавляют несколько капель р-ра фенолфталеина, приливают 2 н. HCl до обесцвечивания р-ра и прибавляют по каплям 23 г (CH_3) $_2\text{SO}_4$ и одновременно 2 н. NaOH до появления розовой окраски. Перемешивают 20 мин. при 20° (pH 8—10) и 1 час при 50°, прибавляют 10 г NaOH для растворения осадка, упаривают до 200 мл, извлекают эфиром и вытяжку разгоняют, получают IV, выход 53%, и III, который присоединяют к III, выделяемому после подкисления водн. фазы, выход 16%. К 0,01 моля I в 10 мл CH_3OH прибавляют 2,2 мл пиперидина (V) и 2,3 мл 35%-ного формалина. Происходит сильное разогревание и из охлажд. р-ра выделяется II (NRR = пиперидино) (IIa), выход 84%, т. пл. 124—125° (из петр. эф.). 0,01 моля 1,3-бис-(оксиметил)-I (VI) в 10 мл CH_3OH обрабатывают 2,2 мл V, выход IIa 76%. Аналогично синтезируют II (указан NRR или R, выход в % из I и из VI, т. пл. в °C): морфолино (IIb), 77, 63, 213—214 (из CH_3OH); C_2H_5 (в-во выкристаллизовывается после стояния при -3°), 72, 56, 54—55 (из петр. эф.); CH_3 (IIв) (применяется 40%-ный р-р (CH_3) $_2\text{NH}$; в-во выкристаллизовывается лишь через несколько дней), 76, 30, 80—81 (из петр. эф.). (Иодметилат получают кипячением (45 мин.) 2,64 г II в 10 мл CHCl_3 с 3,12 г CH_3J , выделившиеся кристаллы кипятят с ацетоном; выход 88%, в-во без определенной т-ры плавления). 0,01 моля II растворяют при 50° в 20 мл 95%-ной CH_3COOH , оставляют на 8 час. при ~ 20°, разбавляют 40 мл воды

и охлаждают до 0°, выход VI 57—71%, т. пл. 160—162° (из воды). Пб не гидролизует при подобной обработке. К 1,5 г I в 20 мл горячей воды прибавляют 5 мл 35%-ного формалина, кипятят 30 мин. и фильтрат разбавляют водой, выход VI 83%. К 2,12 г измельченного VI прибавляют по каплям 8 мл SOCl₂, нагревают при 50° до растворения, фильтруют и при -15° выделяют 1,3-бис-(хлорметил)-I (VII), выход 55%, т. пл. 196—199° (после промывки эф.). Р-р C₂H₅ONa (из 0,3 г Na и 10 мл абс. сп.) нагревают 5 час. с 1,24 г VII и выливают в воду; выход 1,3-бис-(этоксиметил)-I 87%, т. пл. 97° (из сп.-вода). К р-ру C₂H₅ONa (из 0,3 г Na и 10 мл абс. сп.) прибавляют 0,83 г C₂H₇SH и 1,24 г VII, нагревают 6 час. при 40—50° и выливают в воду, выход 1,3-бис-(пропилмеркаптометил)-I 74%, т. пл. 66—67° (из водн. CH₃OH). Аналогично получают 1,3-бис-(бутилмеркаптометил)-I, выход 71%, т. пл. 62—63°, и 1,3-бис-(бензилмеркаптометил)-I, выход 71%, т. пл. 132—133° (из этилацетата). 2,47 г VII восстанавливают действием 1 г LiAlH₄ в эфире (кипчение 6 час.) и получают 1,3-диметил-I, выход 39%, т. пл. 150—152° (из петр. эф.). Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 70885. Г. Браз

77681. 2,5,5-трифенилимидазолин-4. Дюфрессе, Рио, Ранжон (La triphényl-2.5.5 imidazolinone-4. Dufrasse Charles, Rio Guy, Ranjon André), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 9, 1339—1342 (франц.).

Проанализированы итоги прежних работ по фотоокислению лофина (I), превращению продуктов окисления I и попыток установления строения изомера «моноокиси» II, предположительно, 2,5,5-трифенилимидазолинон-4 (II). Сообщается, что бензоилирование α,α-дифенилглицина (III) в пиридине с избытком C₆H₅COCl вследствие циклизации бензоильного производного III (т. пл. 214—216°) приводит к образованию 2,4,4-трифенилоксазолинона-5 (IV), т. пл. 135—136°. При действии NH₃ в спирт. р-ре цикл IV раскрывается с образованием (C₆H₅)₂C(CONH₂)NHCOC₆H₅, т. пл. 199—200°, из которого коротким нагреванием в щел. р-ре получается в-во (V), тождественное по т-ре плавления, ИК-спектру и другим свойствам с II. При нагревании (165°, 15 час.) с 20%-ным Na₂CO₃ V дает III и (C₆H₅)₂CHNHCOC₆H₅. Остается непонятной исключительная стабильность II. П. Соков

77682. Некоторые новые сульфамидные и другие производные бициклических гуанидинов. Крелинг, Мак-Кей (Some new sulphonamides and derivatives of bicyclic guanidines. Kreling M.-E., McKay A. F.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 5, 775—779 (англ.).

Для оценки бактериостатич. свойств синтезированы производные 2,3,5,6-тетрагидро-1-имидаз-(1,2-а)-имидазола (I), Δ⁸-гексагидро-1,4,8-пиримидазола (II) и Δ⁹-1,4,9-триазабицикло-[5,3,0]-децена (III). К 40 ммолей II и 40 ммолей n-C₃H₇SO₂Cl в 25 мл воды и 20 мл эфира прибавляют за 20 мин. 11 мл 3,65 н. NaOH, перемешивают еще 40 мин. при ~ 20° и получают 1-н-толуолсульфонил-II (IIa), выход 99,5%, т. пл. 174—177° (из этилацетата). Таким же образом синтезируют (указано в-во, выход в %, т. пл. в °C): 1-н-толуолсульфонил-I, 99, 182—184; 1-н-ацетиламинобензолсульфонил-I, (Ia), 94,5, 270—271,5; 1-н-нитробензолсульфонил-I, 97,9, 179—180 [пикрат, т. пл. 231—233° (разл.)]; 1-н-ацетиламинобензолсульфонил-II (IIb), 59,1, 267—269; 1-н-толуолсульфонил-III (IIIa), 86,5, 110,5—111,5; 1-н-ацетиламинобензолсульфонил-III (IIIb), 72, 236—238. 30 ммолей Ia кипятят 15 мин. с 50 мл 5 н. NaOH и 200 мл спирта и разбавляют водой; выход 1-н-аминобензолсульфонил-I (Ib) 85,5%, т. пл. 185—186° (из ацетона-C₆H₁₄). Аналогично получают 1-н-аминобензолсульфонил-III, выход 63%,

т. пл. 207—208,5°. 40 ммолей I и 40 ммолей 1,2-эпокси-3-(м-метилфенокси)-пропана в 30 мл абс. CH₃OH кипятят 3,5 часа; выход 1-[2-окси-3-(м-метилфенокси)-пропил]-I (Ib) 57%, т. пл. 102,5—104° (из ацетона-C₆H₁₄); пикрат, т. пл. 143,5—144° (из абс. сп.). Сходным образом из I и 1,2-эпокси-3-(о-или п-хлорфенокси)-пропана получают 1-[2-окси-3-(о-или п-хлорфенокси)-пропил]-I (Ic), выход 71,2%, т. пл. 153,5—154° (из ацетона); пикрат, т. пл. 129—130° (из CH₃OH-эф.). Одновременно с Ic выделяют хлористый ди-[2-окси-3-(о-или п-хлорфенокси)-пропил]-2,3,5,6-тетрагидро-1-имидаз-(1,2-а)-имидазолий (IV), выход 3,8%, т. пл. 190—191° (из CH₃OH-этилацетата); пикрат, т. пл. 162,5—164° (из воды). Образование IV показывает, что исходная окись содержала в качестве примеси не менее 3,8% соответствующего хлоргидрина. I дает с 1,2-эпокси-3-(2,4-дихлорфенокси)-пропаном 1-[2-окси-3-(2,4-дихлорфенокси)-пропил]-I (Id), выход 17,9%, т. пл. 155—156,5° (из водн. сп.); пикрат, т. пл. 146—147° (из CH₃OH-эф.). Приведены величины R_f для I, Ib, Ic, Id и IV, миним. конц-ии, при которых Ia, Ib, Ic, Id и IV подавляют рост различных микроорганизмов и указаны величины LD₅₀ I, Ic, Id для мышей. Г. Браз

77683. Новый синтез 3,6-дибромпиридазина. Педрали, Мантегани (A new synthesis of 3,6-dibromopyridazine. Pedrali Cesare, Mantegani Antonio), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 5, 778 (англ.).

Из 3,6-диоксогексагидропиридазина (I ч.) и POBr₃ (3 ч.) получают (2 часа, 70—80°) 3,6-дибромпиридазин (I), т. пл. 118—119° (из циклогексана), идентичный полученному из гидразида малеиновой к-ты (см. РЖХим, 1955, 28958). Прибавление к реакционной смеси 1,5 ч. Br₂ повышает выход I. Замена POBr₃ на POCl₃-Br₂ не уменьшает выхода I. Нагревают смесь 1 ч. I, 1,1 ч. K₂CO₃ и 1,4 ч. сульфаниламида при 150—160° и получают 3-сульфаниламидо-6-бромпиридазин (II), выход 79%, т. пл. 243—244° (разл.; из сп.). Нагреванием 10 час. метанольного р-ра I моля II с 2,5 моля CH₃ONa при 100—110° получают 3-сульфаниламидо-6-метоксипиридазин, выход 85%. Т. Краснова

77684. Синтез ксанметина из ацетонитрила и амида натрия. Такатори, Асано (Takatori Kichitori, Asano Shingo), Гифу якка дайгайку киё, Annual Proc. Gifu Coll. Pharmacy, 1957, № 7, 60, 70 (японск.; рез. англ.).

Изучена р-ция между ацетонитрилом (I) и NaNH₂ с целью синтеза 6-амино-2,4-диметилпиримидина (ксанметина) (II), исходного в-ва для получения сульфамида элькозина. В оптимальных условиях нагревают смесь 0,54 моля I с 0,18 моля NaNH₂ в 100 мл тетралина, поднимая постепенно т-ру от 81 до 150° в течение 4 час. и при 150° в течение 3 час., получают II, выход 46%, т. пл. 181—183° (из бzl.). Л. Яновская

77685. Мурексидная реакция. Шрейбер (Die Murexid-Reaktion. Schreiber Herbert), Arch. Pharmazie, 1958, 291/63, № 2, Mitt. Dtsch. Pharmaz. Ges., 28, № 2, 20—25 (нем.).

Доказано, что при р-ции мочевой к-ты (I) с HNO₃ без добавления NH₃ образуется NH₄-соль пурпуровой к-ты — мурексид. Промежуточным продуктом является NH₂COOH, которая при условиях р-ции распадается на CO₂ и NH₃. Одновременно с окислением I в аллоксан происходит гидролиз I в 5-аминобарбитуровую к-ту. В противоположность I и ксантину кофеин и теобромин после окисления HNO₃ и прибавления NH₃ не дают мурексидной р-ции. 0,03 г I и 1 мл конц. HNO₃ концентрируют при 70—80° досуха, образуется в середине желтая окраска, а по краям пурпуро-красная, с водой дает пурпуро-фиолетовый р-р, λ(макс) 520 мμ. При аналогичной обработке 0,03 г I 1 мл воды и 1 мл конц. HNO₃ образуется более сильное пурпуровое

окрашивание. Мочевина и конц. HNO_3 дают нитрат. 0,002 г I и 2 мл воды смешивают с 2 каплями конц. HNO_3 , упаривают досуха при умеренной т-ре, смешивают с 3 каплями 5%-ного водн. р-ра $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ или разб. NH_4OH , упаривают досуха, остаток является пурпурно-красным. Ю. Розанова

77686. Химия пиразина и его производных. I. Окисление ацетонил- и фенацилпиразина посредством гипохалогенитов. Бихан, Левин (Chemistry of pyrazine and its derivatives. I. The hypohalite oxidation of acetyl- and phenacylpyrazine. Behun John D., Levine Robert), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 406—407 (англ.)

Окисление ацетонилпиразина (I) KClO приводит вместо ожидаемой пиразинускусной к-ты к дихлорметилпиразину (II) и CH_3COOH (III); аналогичное окисление фенацилпиразина (IV) дает тот же II и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (V). Гидролиз II в пиразинальдегид (VI) пока провести не удалось, но с CH_3ONa выделен диметилацеталь VI (VII). К р-ру, полученному добавлением 30 г K_2CO_3 и 5 г KOH в 40 мл воды к 50 г хлорной извести в теплой воде, приливают (15 мин.) 0,14 моля I, перемешивают 1 час, избыток KClO разрушают р-ром NaHNO_3 , смесь слабо подкисляют HCl , фильтруют, фильтрат извлекают эфиром, осадок растирают с эфиром, из соединенных эфирных р-ров перегонкой выделяют III, выход 35,8%, и II, выход 78%, т. кип. 87—90°/10 мм. При аналогичном окислении 0,05 моля IV получают II, выход 37%, и V, выход 56,2%. 0,05 моля CH_3ONa при охлаждении добавляют к 0,044 моля II в 50 мл абс. CH_3OH , кипятят 2 часа и выливают на лед, извлекают CHCl_3 , последний отгоняют, остаток растворяют в 40 мл абс. CH_3OH , добавляют 0,05 моля CH_3ONa , кипятят 3 часа и аналогичной обработкой выделяют VII, выход 79,2%, т. кип. 90—94°/10 мм. С. Гурвич

77687. Прямой синтез 4-замещенных солей 1-азадегидрохинолизины. Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 2, 297—298

Показано, что при конденсации α -аминопиридина (I) непосредственно с $\text{ClCH}=\text{CHCOR}$ (IIа R = CH_3 , б R = C_2H_5 , в R = C_6H_5) под действием 70%-ной HClO_4 образуются перхлораты 4-метил-, 4-пропил- и 4-фенил-1-азадегидрохинолизины (IIIа—в) соответственно. Аналогичные результаты получены при конденсации I с $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCH}_2\text{COR}$. К смеси 2 г I и 2 г IIа в 5 мл абс. CH_3OH добавляют 4 мл 70%-ной HClO_4 , оставляют на 24 часа, получают IIIа, выход 75%, т. пл. 224—226° (разл.; из CH_3OH). Аналогично из IIб получают IIIб, выход 82%, т. пл. 143—145° (разл.; из абс. CH_3OH). Из 1,77 г IIв, 1 г I и 2 мл 70%-ной HClO_4 в 3 мл абс. CH_3OH при осаждении эфиром получают смесь IIIв с трибензоилбензолом, от которого IIIв отделяется фракционированной кристаллизацией из CH_3OH , выход 10,8%, т. пл. 188—189° (разл.).

М. Линькова
77688. О феназинкарбоновых кислотах (краткое сообщение). Хопф, Циглер (Über Phenazincarbon-säuren. Hopff H., Ziegler Ch.), Chimia, 1958, 12, № 4, 112—113 (нем.)

Применение феназинкарбоновых к-т для ацилирования аминантрахинонов препятствует их малая доступность. Однако феназинкарбоновая-2 к-та (I) синтезирована с выходом 50% конденсацией $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)-\text{Cl}$ с $\text{n-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ нагреванием полученного 2-нитро-4'-метилдифениламина с оксалатом Fe и Pb (270°) и окислением (CrO_3 в разб. H_2SO_4) образовавшегося 2-метилфеназина в I. Обработкой $\text{n-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ H_2SO_4 получают N-окис феназиндикарбоновой-2,6 к-ты (II к-та), восстанавливаемую посредством SnCl_2 и HCl (к-та) с последующим окислением разб. HNO_3

до II, выход ~ 60%. Хлорангидриды I и II превращают в соответствующие ациламиноантрахиноновые кубовые красители, отдельные представители которых обладают хорошими колористич. свойствами (при умеренной стойкости к кипячению с содой). Лейко-соединения этих красителей окисляются на волокне очень медленно и иногда требуется обработка гипохлоритом или хромовой к-той. А. Точилин

77689. Конденсация производных фенантренина с о-фенилендиамином. Синтез фенантрафеназинов. Като, Хасимото, Хида, Маэдзава (Kato Shimpachiro, Hashimoto Harukichi, Hida Mitsuhiko, Maedza Mamoгу), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 8, 399—402 (японск.)

Замещенные фенантренины при 2-часовом кипячении в лед. CH_3COOH с о-фенилендиамином (I) дают замещ. фенантрафеназинов [указаны заместители, выход в %, т. пл. в °C (из о-дихлорбензола)]: 2-нитро, 94, 328,5—329; 4-нитро, 91, 229—230; 2,5-динитро, 85, 272—273; 2,7-динитро, 92, 365—366; 2-бром, 98, 263; 3-бром, 100, 255—256; 4-бром, 95, 183—184; 2,5-дибром, 95, 249—250; 2,7-дибром, 86, 307—309; 3,6-дибром, 100, 320—321. В аналогичных условиях аминифенантренины превращаются в N-ацетилные производные аминифенантрафеназинов. Получены [даны заместители, выход в г (из г исходного замещ. фенантренина), т. пл. °C (из о-дихлорбензола)]: 2-ацетиламино (II), 0,75 (0,67), 321—324; 4-ацетиламино, 0,44 (0,67), 285; 2,5-диацетиламино, 0,35 (0,30), 363—366; 2,7-диацетиламино (III), 0,60 (0,50), 420 (разл.). В результате омыления 0,1 г II (1,5 часа кипячения с 2 мл конц. H_2SO_4 , 3,5 мл воды) получают 0,085 г 2-аминофенантрафеназина (IV), т. пл. 252—253°. Аналогично из III получают 2,7-диаминофенантрафеназин, т. пл. 316—326°. IV получают и при 4-часовом кипячении 2-аминофенантренина с I в спирте, выход 87%. Также получают 4-аминофенантрафеназин, выход 85%, т. пл. 197—198°. При ацетилировании IV (лед. CH_3COOH , 3 часа, кипячение) получают II. Л. Яновская

77690. Флуоресцирующие производные 1,2,3-триазола. VI. Сульфокислоты 2-стирилнафто- (1,2)-триазола. Добаш, Пиркл (Fluoreskující deriváty 1,2,3-triazolu. VI. Sulfokyseliny 2-styrylnafto (1,2)-triazolu. Dobáš Jaroslav, Pírk Jaromír), Chem. listy, 1957, 51, № 12, 2330—2333 (чешск.)

Описан синтез сульфокислот замещ. нафтотриазолов, обладающих сине-фиолетовой флуоресценцией или зелено-синим цветом с удовлетворительной светостойкостью на хлопчатобумажных и азотсодержащих волокнах. 0,05 моля Na-соли 2-(4'-аминофенил)-нафто- (1,2)-триазолдисульфокислоты-6,8 в 90 мл воды диазотируют 20 мл 2,5 н. NaNO_2 в 200 мл воды, 20 мл конц. HCl и 200 г льда при 0—5°, высаливают NaCl , диазораствор вводят в р-р 7,5 г коричной к-ты в 300 мл ацетона, прибавляют 20 мл 30%-ного р-ра CH_3COONa (I) и р-р 15 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды, нагревают до 40—45° и перемешивают 40 мин., после отгонки ацетона с водяным паром, извлечения C_6H_6 и прибавления I получено 1,7 г в-ва (II), переведенного в Ba-соль. Прибавлением суспензии диазосоединения из 0,04 моля Na-соли 2-(4'-аминофенил)-нафто- (1,2)-триазолсульфокислоты-6 к р-ру 15 г $\text{n-NO}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH}$ (III) в 150 мл воды, прибавлением 75 мл 20%-ного р-ра I, 20 мл 5%-ного р-ра $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 1 г Si-порошка, перемешиванием 90 мин. и высаливанием получено 2 г в-ва (IV). Это же в-во образуется в результате диазотирования 0,01 моля 4-аминостильбен-сульфокислоты-4' (V), сочетания суспензии диазосоединения с 0,015 моля Na-соли 2-нафтиламиносульфокислоты-5 (VI) в р-ре I (8 час., ~ 20°), подщелачивания красителя NaCl и его окисления в 100 мл

$R'' =$
 $R' =$
 H , ко-
 окси-

$= NC-$

$Na-ж$

$NH_2 =$

замещ.

ости в

деляют

ри 95°

50—75°

и по-

в °C

64—70/

7, 69—

Ше,

ящему

C_2H_5OH

мл VII,

кт, вы-

9—172;

Ve, 85,

50 мл

ц. HCl,

р, кри-

продукт,

16, 76,

2—190.

ила и

0,08 г

труют

метил-

ноград

сокой

х ни-

tem-

omatic

Amer.

5 000—

не не-

R-1,3,5-

в этих

ярной

ющей

обра-

Колл.

ислого

словия

рудне-

изамид

санные оксазолидиндионы, синтезированные из N-алкилдиалкилацетамидов (см. РЖХим, 1957, 51294). Однако, при кипячении в спирте от 8 до 30 час. II не перегруппировывается в соответствующий триалкилпирролидинтрион, а омыляется с образованием дифенилуксусной к-ты. К 19,5 г N,N-диметилгидразина в 100 мл эфира прибавляют по каплям 75 г $(C_6H_5)_2CHCOCl$ в эфире и одновременно р-р 13 г NaOH в 65 мл воды, получают I, выход 87%, т. пл. 168° (из сп.). Аналогично получают N-диэтилацетил-N',N'-диметилгидразин, выход 66%, т. кип. 109—112°/1,6 мм, т. пл. 95—96°. К 60 г I в 500 мл абс. C_6H_6 прибавляют (55°, 1 час) 23 мл $(COCl)_2$, перемешивают (55°, 2 часа), фильтрат упаривают в вакууме досуха, получают II, выход 53%, т. пл. 175—176° (из толуола-лигр., 1:1). М. Линькова

77695. Действие α -бромэфиров на α -аминоэфиры в присутствии магния; получение β -аминоэфиров. Жак, Ривьер-Ларрамона, Чубар (Action des esters α -bromés sur les α -amino-éthers en présence de magnésium: obtention de β -amino-esters. Jacques Jean, Rivière-Larramona Henriette, Tchoubar Bianca), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 8, 1224—1227 (франц.)

α -Бромэфиры реагируют с α -аминоэфирами в присутствии Mg в условиях р-ции Реформатского, образуя соответствующие β -аминоэфиры; так, этиловый эфир (ЭЭ) α -бромизомасляной к-ты (I) дает с пиперидинобутоксиметаном (II), морфолиноэтоксиметаном или 3-метилоксазолидином ЭЭ β -пиперидино-(IIIa), β -морфолино-(IIIb) и β -(N-метил-N-оксиэтил)-(IIIв)- α , α -диметилпропионовых к-т; а ЭЭ 1-бромциклогексанкарбонной к-ты образует с II ЭЭ 1-пиперидинометилциклогексанкарбонной к-ты (IV). IIIa и IV восстановлены $LiAlH_4$ в эфире в α , α -диметил- β -пиперидинопропанол, выход 90%, т. кип. 113—114°/23 мм, n_D^{20} 1,466, хлоргидрат (XГ), т. пл. 202°, и α -пиперидинометилгексатригидробензиловый спирт, т. кип. 164—165°/25 мм; XГ т. пл. 180°. К смеси 0,05 моля II, 0,08 моля I и 0,085 г-атома Mg в 60 мл тетрагидрофурана добавляют по 1 кристаллу J_2 и $HgCl_2$, смесь вначале охлаждают, затем кипятят 1 час, разлагают насыщ. р-ром NH_4Cl , из эфирного слоя выделяют IIIa, выход 83%, т. кип. 107—109°/12 мм, n_D^{19} 1,4500; XГ, т. пл. 192°; аналогично получают с ~ 50%-ными выходами IIIb, т. кип. 119—121°/16 мм, XГ, т. пл. 143°, пикрат, т. пл. 97°; IIIв, т. кип. 126—127°/15 мм, n_D^{20} 1,4440, и IV, т. кип. 154°/12 мм; XГ, т. пл. 210°; шикрат, т. пл. 145,5°.

Д. Витковский

77696. О новых достижениях в химии тиазола. Бейер (Über neuere Ergebnisse in der Thiazolchemie. Beyer H.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 12, № 3—4, 325—330 (нем.; рез. русск., англ.)

При конденсации α -галондокетонов и тиосемикарбазидов теоретически могут получаться 2-гидразино-тиазолы (I), 3-аминотиазолон-2-имиды (II) и 2-амино-тиадиазины-1,3,4 (III). Выяснено, что в нейтр. среде получают I, в 1—2 н. HCl образуются III, а р-ция с конц. HCl приводит к II. Приводятся схемы синтезов и описания работ по установлению строения выделенных конечных и промежуточных соединений. П. Соков

77697. Производные тиазола. XI. Синтез бис-(2-тиазолил)-сульфида (3). Маэда (Maeda Ryozo), Якугаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, 1958, 78, № 1, 91—94 (японск.; рез. англ.)

Взаимодействием 5 г 2-меркапто-(I) и 5 г 2-хлор-(II) 4,5-диметилтиазола синтезирован бис-(4,5-диметил-2-тиазолил)-сульфид (III); пикрат III, т. пл. 111°. Р-ция 2-(2-меркапто-4-метил-5-тиазолил)-этанола с II приводит к образованию (4,5-диметил-2-тиазолил)-[4-метил-5-(2-оксиэтил-2-тиазолил)]-сульфида (IV) (т. пл. 81—82°), бис-[4-метил-5-(2-оксиэтил)-2-тиазолил]-сульфида (V) (т. пл. 197°) и III. 2-(2-хлор-4-ме-

тил-5-тиазолил)-этанол и I образуют III, IV и V. Взаимодействием этилового эфира 2-хлор-4-метилтиазол-карбонной-5 к-ты с I получают только (4,5-диметил-2-тиазолил) - (4-метил-5-карбэтокситиазолил-2)-сульфид, тогда как из этилового эфира 2-меркапто-4-метилтиазол-карбонной-5 к-ты и II получают бис-(4-метил-5-карбэтокситиазолил-2)-сульфид, т. пл. 93—94°. II получен из 3-хлорбутанона-2 через 2-амино-4,5-диметилтиазол [т. пл. 78°; монопикрат, т. пл. 247—248° (разл.)], выход II 44,3%, т. кип. 104—106°/58 мм. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 51301. Т. Краснова

77698. О некоторых 2-аминотиазолах с фенильной группой у азота в положении 3. Гарро (Sur quelques amino-2 thiazols phénylés sur l'azote situé en position 3. Garreau Yvonne), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 9, 1438—1439 (франц.)

Для выяснения связи строения в-в с их реактивностью синтезированы бромистый 2-фениламино-3-фенил-4-метил-5-бромтиазолий (I) и бромистый 2-фениламино-3,5-дифенил-4-метил-5-бромтиазолий (II). Установлено, что наличие в положении 3 четвертичного N делает галоид устойчивым. Монохлорацетон обрабатывают N,N'-дифенилтиомочевниной (III) и получают хлористый 2-фениламино-3-фенил-4-метилтиазолий (IV), из водн. р-ра которого прибавлением KI осаждают йодид, т. пл. 226°. NH_3 из водн. р-ра IV осаждают основание $C_{16}H_{15}N_2S$, т. пл. 142° (из сп.), которое в HBr (d 1,38) при добавлении 2 молей Br_2 образует продукт присоединения 2 атомов Br к 1 молекуле I; при обработке продукта амиленом получают I, т. пл. 198° (из сп.). Действуя 1-фенил-1-бромпропаном на III, получают бромистый 2-фениламино-3,5-дифенил-4-метилтиазолий, т. пл. 208°, который при растворении в горячей HBr (d 1,38) и постепенном прибавлении 1 моля Br_2 образует II, т. пл. 240° (разл.). П. Соков

77699. Синтез и превращения некоторых производных тиазолидина. I. Получение азороданинов. Гришук А. П., Баранов С. Н., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 896—901

Сочетанием роданина (I) с солями диазония (СД) получены 5-арилазороданины $RC_6H_4N=NCHCONHC(=S)S$ (II), которые окрашены в желтый и коричневый цвета. II меняют окраску в узком интервале pH и дают характерно окрашенные осадки с солями Ag, Cu и Hg. К свежеприготовленному р-ру 7 г I в 110 мл 3,5%-ного NH_4OH при охлаждении приливают р-р СД, поддерживая щел. среду. Если II не выпадают из р-ра, их осаждают подкислением или добавкой NaCl. Получены следующие II (указаны R, выход в %, т. пл. в °C): H, 98, 234—236 (разл.; из 75%-ного сп.); n- C_3H_7 , 94, 226—228 (разл.; из $C_6H_5NO_2$); o- CH_3O , 95, 215—216 (разл.; из CH_3COOH); n- CH_3O , 97, 188—190 (из водн. диоксана); n- $(CH_3)_2N$, 96, 125 (из водн. сп.); n- $(C_2H_5)_2N$, 97, 132—134 (разл.); n- C_2H_5O , 91, 207—209 (из CH_3COOH); o- $COOH$, 91, 248—249 (разл.). М. Горелик

77700. 2-бензгидрилимино-тиазолидоны-4 и родственные соединения. Уинтроп, Гейвин (2-benzhydrylimino-4-thiazolidones and related compounds. Winthrop Stanley O., Gavin Gregory), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 5, 879—882 (англ.)

В развитии работы авторов (см. РЖХим, 1958, 32438) для фармакологич. испытаний синтезированы 2-бензгидрилимино-тиазолидоны-4 общей ф-лы $(C_6H_5)_2CHN=SCSCHR'CONR$ (I); некоторые из них вызывают депрессию центральной нервной системы. Р-р 2,42 г 1-бензгидрилтиомочевны (II) и 2,5 г $BrCH_2COOC_2H_5$ в 75 мл спирта через 16 час. разбавляют эфиром и получают I ($R = R' = H$) (Ia), выход 77%, т. пл. 252—253°. Р-р II и $CH_3CHBrCOOC_2H_5$ (по 0,02 моля) в 50 мл лед. CH_3COOH кипятят 16 час. и водой осаждают I

(R = H, R' = CH₃), выход 81%, т. пл. 245—246° (из сп.). 3-оксипропил-II и ClCH₂COOH (по 0,02 моля) в 25 мл изо-C₃H₇ОН, содержащих 0,02 моля CH₃COONa, кипятят 1 час, фильтруют, к фильтрату прибавляют избыток эфирного р-ра HCl и отделяют хлоргидрат I (R = CH₂CH₂OH, R' = H), выход 51%, т. пл. 174—175° (из CH₃ОН-эф.). Из соответствующих II и α-галогидэфиров получены следующие I (перечисляются R, R', выход в %, т. пл. в °C): H, C₂H₅, 81, 245—246 (бромгидрат, т. пл. 181—183°); H, n-C₄H₉, 72, 196—197; CH₃, H, 54, 104—105, 2,6 г Ia, 0,95 г бензальдегида, 10 мл абс. спирта, содержащего несколько капель пиперидина, кипятят 2 часа и получают 2,6 г 5-бензаль-Ia, т. пл. 265—268° (из сп.), который (0,3 г) при кипячении 24 часа в смеси 80 мл спирта и 40 мл конц. HCl дает 0,08 г известного 5-бензальтиазолиндиндиона-2,4, т. пл. 246—247°, 0,02 г II и 0,022 моля CH₃COCH₂Cl в 150 мл эфира-ацетона (1:1) через 16 час. выделяют 3,3 г хлоргидрата 2-бензгидриламино-4-метилтиазола, т. пл. 188—189° (из сп.). II и JCH₂CH₂COOH (по 0,02 моля) в 50 мл абс. спирта кипятят 4 часа, упаривают в вакууме, остаток нагревают (~100°, 4 часа) с 25 мл (CH₃CO)₂O, прибавляют эфир и отделяют 6,1 г йодгидрата 2-бензгидриламино-4-кетотиазона-1,3, т. пл. 191—193° (разл.; из CH₃CN). 1-бензгидрилтиосемикарбазид, ClCH₂COOH и CH₃COONa (по 0,032 моля) в 75 мл изо-C₃H₇ОН кипятят 4 часа и водой осаждают 7,6 г 2-бензгидриламино-5-кетотиазона-1,3,4, т. пл. 141—142° (из сп.). О. Кильдишева

77701. О продуктах реакции метиловых оснований бензтиазола и бензселеназола с галогенными алкилами. Баби́чев Ф. С., Кипри́анов А. И., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 209—212

При взаимодействии продукта присоединения CH₃J к 2 молям 3-метил-2-метилбензтиазолина (I) с N-метил-2-бензтиазолсульфобетаном (II) образуется 3,3'-диметил-9-(о-метилмеркапто- N-метил)-фениламино-тиакарбодиазинийдид (III), а не изомерный монометинцианин другого строения (РЖХим, 1956, 59553), так как при гидролизе продукта р-ции образуется 1,3-бис-(3'-метилбензтиазолин-2'-пропанол (IV) и о-CH₃SC₆H₄NHCH₃ (V). 4,68 г I, 3,6 г II и 1,2 г (C₂H₅)₃N в 30 мл спирта кипятят 1 час, добавляют 60 мл эфира, через 24 часа отделяют III, выход 30%, т. пл. 247° (разл.; из водн. CH₃ОН), λ(макс.) в спирте 399 и 493 мμ. 2 г III и 0,5 г КОН в 5 мл воды и 40 мл спирта нагревают 40 мин., отфильтровывают IV, выход 87%, т. пл. 339° (разл.; испр.). К маточному р-ру добавляют 1 мл конц. HCl, фильтруют, отгоняют спирт, прибавляют 8 мл воды, фильтрат подщелачивают NaOH, экстрагируют эфиром 0,35 г V; N-ацетильное производное, т. пл. 81—82°.

77702. Антигистаминные вещества. XLII. Производные 1-аза-4-тиа-2,3-5,6-дибензоциклогептадиена (гомофенотиазина). Гах, Протива (Antihistaminové látky. XLII. Deriváty 1-aza-4-thia-2,3:5,6-dibenzocycloheptadienu (homofenothiazinu). Nach Vladimír, Protiva Miroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 10, 1909—1914 (чешск.)

К р-ру CH₃ONa в CH₃ОН прибавляют метиловый эфир тиосалициловой к-ты, нагревают 15 час. с о-NO₂C₆H₄Cl до 50° и получают метиловый эфир 2'-нитродифенилсульфидкарбоновой-2 к-ты (I), выход 55%, т. пл. 92—93° (из CH₃ОН). Восстановлением метанольного р-ра I над Pt (из PtO₂) или скелетным Ni при нормальном давлении получают метиловый эфир 2'-аминодифенилсульфидкарбоновой-2 к-ты (II), выход 100%, т. пл. 95—96° (из 75%-ного сп.); пикрат (PK), т. пл. 167° (из сп.). При нагревании II 7 час. до 200—220° образуется лактам II (III), выход 86%, т. пл. 239—242° (испр.; из водн. сп.). Восстановлением III кипячением 30 час. с LiAlH₄ в эфире получают 1-аза-

4-тиа-2,3:5,6-дибензоциклогептадиен (гомофенотиазин) (IV), т. пл. 115° (из сп.). При кипячении 10 час. IV с NaNH₂ и ClCH₂CH₂N(CH₃)₂ в ксилоле образуется N-(2-диметиламиноэтил)-IV (V), выход 5%, т. кип. 160—165°/0,5 мм; хлоргидрат, т. пл. 206° (из сп.-эф.); PK, т. пл. 156° (из сп.); йодметилат (ЙМ), т. пл. 195°

(из сп.-эф.). Аналогично V из IV и ClCH₂CH₂NCH₂CH₂-

CH₂CH₂CH₂ получают N-(2-пиперидиноэтил)-IV (VI), выход 65%, т. кип. 180°/0,5 мм; кислая соль янтарной к-ты, т. пл. 150—151° (из сп.); PK, т. пл. 165° (из сп.). Аналогично V из IV и 1-диметиламино-2-хлорпропана получают N-(2-диметиламинопропил)-IV, выход 68%, т. кип. 165—170°/0,5 мм; PK, т. пл. 158° (из сп.), а из IV и 1-диметиламино-3-хлорпропана получают N-(3-диметиламинопропил)-IV, выход 67%, т. кип. 169—173°/0,5 мм; бромгидрат, т. пл. 157° (из сп.-эф.); PK, т. пл. 135° (из сп.). При нагревании 3 часа IV с ClCH₂COCl в C₆H₆ при 80° образуется N-(хлорацетил)-IV (VII), выход 78%, т. пл. 103° (из сп.); аналогично из IV и ClCH₂CH₂COCl образуется N-(β-хлорпропионил)-IV (VIII), выход 48%, т. пл. 98° (из сп.). Кипячением 16 час. VII с (C₂H₅)₂NH в C₆H₆ получают N-(диэтиламиноацетил)-IV, выход 76%, т. кип. 190—195°/0,6 мм, т. пл. 51—53° (из петр. эф.); PK, т. пл. 175° (из сп.); бромэтилат, т. пл. 188° (разл.; из сп.-эф.). При кипячении 6 час. VIII с сухим CH₃SNa в ацетоне образуется N-(β-метилмеркаптопропионил)-IV, т. кип. 175—180°/0,8 мм, ЙМ, т. пл. 133° (разл.; из сп.-эф.). V обладает высокой гистаминной, а VI местноанестезирующей активностью. Сообщение XLI см. РЖХим, 1958, 43415. А. Емг

77703. Синтезы в области фентиазинов. Сообщение 1. Меркаптопроизводные фентиазина. Сообщение 2. N-замещенные меркаптопроизводные фентиазина. Буркен, Шварб, Гамбони, Фишер, Рюш, Гульдман, Тейс, Шенкер, Ренц (Synthesen auf dem Phenothiazin-Gebiet. 1. Mitteilung. Mercaptophenothiazin-Derivate. 2. Mitteilung. N-substituierte Mercaptophenothiazin-Derivate. Bourquin J.-P., Schwarb G., Gamboni G., Fischer R., Ruesch L., Guldman S., Theus V., Schenker E., Renc J.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 4, 1061—1072; 1072—1108 (нем.; рез. англ.)

I. Описан синтез фентиазинов с SR-группой в положении 3 (I) (атом S в положении 9, атом N в положении 10; здесь и далее а R = H, б R = CH₃, в R = C₂H₅, г R = C₃H₇, д R = изо-C₃H₇, е R = C₄H₉, ж R = изо-C₄H₉, з R = втор-C₄H₉, и R = n-C₅H₁₁, к R = n-C₆H₁₃, л R = C₆H₅, м R = C₆H₅CH₂). Из о-ClC₆H₄COOH (II) и м-RSC₆H₄NH₂ (III) синтезированы м-RSC₆H₄NHC₆H₄COOH-о (IV), превращенные декарбоксилированием в м-RSC₆H₄NHC₆H₅ (V). При действии S или дигалогенидов S на V происходит циклизация с образованием I. При этом в некоторых случаях выделен в небольшом кол-ве и другой изомер с SR-группой в положении 1 (мета-положение н S в цикле). Строение I установлено на основании сопоставления т-ры плавления 1- и 3-замещ. фентиазинов (I плавятся выше) и сравнения кривых ИК-спектров фентиазина, Ia, Ib и 1-метилмеркаптофентиазина (VI). Нагревают при 160° 46,5 г К-соли II, 36,6 г IIIб, 1,9 г Cu в порошке и 155 мл 4-метилпентанола-2 (VII), прибавляют 280 мл 2 н. Na₂CO₃, перегоняют с паром, к остатку прибавляют 135 мл 18%-ной HCl, выход IVб 80—90%, т. пл. 139—141° (из бэл.). Аналогично получены другие IV (указана т. пл. в °C): в, 114—116; г, 99—101; д, 114—116; е, 77—79; ж, 107—109; з, 68—70; и, 64—66; к, 64—66; м, 137—139. Нагревают 45 г IVб 40 мин. при 250° (до прекращения выделения CO₂), остаток обрабатывают 150 мл CHCl₃, вытяжку промывают 74 мл

1 н. NH_4OH и затем водой, после отгонки CHCl_3 получено 75–80% **Vб**, т. кип. 152–156°/0,05 мм, т. пл. 59–61° (из сп.). Также получены другие **V** (указаны т. кип. в °С/мм, или (и) т. пл. в °С): **в**, 140/0,007; **г**, 170–172/0,01; **д**, 143/0,005; **е**, 30–32; **ж**, 148/0,008; **з**, 160/0,008; **и**, 183/0,03; **к**, 180/0,01; **м**, 214/0,2, 61–63. **Vл** синтезирован следующим образом: 309 г $\text{m-JC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$, 250 г K-соли II и 10 г Cu в 650 мл **VII** нагревают как при получении **IVб**, выделена $\text{N-(m-йодфенил)-антралиновая к-та (VIII)}$, выход 80–90%, т. пл. 168–170°; нагреванием **VIII** (220°, 4 часа) получают $\text{N-(m-йодфенил)-анилин (IX)}$, выход 50%, т. кип. 144–147°/0,06 мм. Смесь 56 г **IX**, 25 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{SNa}$ и 0,75 г порошка Cu нагревают (2,5 часа, 240°), прибавляют 250 мл C_6H_6 , фильтрат упаривают и выделяют **Vл**, выход 85–90%, т. кип. 176°/0,005 мм. Нагревают 83 г **Vб**, 24,7 г **S** и 1,1 г J_2 30 мин. при 160°, обрабатывают 160 мл ксилола, из которого кристаллизуется только **Иб**, но не **VI**, выход **Иб** 50–60%, т. пл. 138–140° (из бэл.). Из ксилольного маточного р-ра выделена кристаллизующаяся фракция с т. кип. 201–207°/0,01 мм, при кристаллизации из спирта получено еще 10 г **Иб** и немного **VI**, т. пл. 62–64° (из петр. эф.). Подобно **Иб** получены другие **I** (указаны т. кип. в °С/мм или (и) т. пл. в °С): **в**, 95–97; **г**, 203/0,03, 107–109; **д**, 118–120; **е**, 104–106; **ж**, 94–96; **з**, 88–90; **и**, 214–216/0,01, 99–101; **к**, 215–217/0,01, 98–100; **л**, 163–165; **м**, 155–157. **Иа** синтезирован следующим образом: к р-ру 20 г **Им** в 160 мл $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (120°) прибавляют за 3,5 часа 7,2 г Na , добавляют 30 мл HCl (1:1), упаривают досуха, отмывая NaCl водой, извлекают **Иа** спиртом, выход 50–60%, т. пл. 211–213° (из бэл.); из нерастворимого в спирте остатка выделен ди-фентиазиналдисульфид, т. пл. 277–279° (из хлорбензола).

2. Описаны методы синтеза N-замещ. I (X) с введением радикала R' к азоту. Ряд **X** получен р-цией **I** с хлоридами в присутствии NaNH_2 или едкой щелочи. В соответствии с литературными данными о возможности перегруппировки при р-ции 2- или 3-галоген-алкил-1-диалкиламинов с фентиазином не исключено, что продукты р-ции **I** с такими хлоридами в той или иной степени изомеризованы с перемещением группы CH_3 . По другому методу из **I** и COCl_2 синтезированы **X** (R' = COCl) (**XI**) и из их конденсацией со спиртами получены **X** (R' = COOR'') (**XII**), декарбоксилирование которых ведет к **X**. По третьему варианту **V** превращены в $\text{m-RSC}_6\text{H}_4\text{NR'C}_6\text{H}_5$ (**XIII**), из которых циклизацией действием **S** или SCl_2 получены **X**. Из 2-($\text{N-метилпирролидил-2'}$)-этанола в CuCl_2 и SOCl_2 получен 2-($\text{N-метилпирролидил-2'}$)-1-хлорэтан (**XIV**), выход 90%, т. кип. 65–66°/11 мм; пикрат, т. пл. 133–135° (из сп.). Аналогично получен 1-метил-4-(2'-хлорпропил-1')-пиперазин, т. кип. 87–89°/11 мм; дихлоргидрат (**ДХГ**), т. пл. 233–235° (из сп.). Из $\text{C}_4\text{H}_9\text{NHCH}_3$ и $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (**XV**) получен $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3)_3$ (**XVI**), выход 68%, т. кип. 71–72°/13 мм; пикрат, т. пл. 94–96° (из сп.). Р-цией $\text{ClCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (**XVI**) с $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ в C_6H_6 (7 час., 110°) получен $\text{ClCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3)_2$, выход 68%, т. кип. 35–36°/11 мм. Нагреванием 1-метилпиперазина и **XVI** в эфире синтезирован 1-метил-4-(2'-метил-3'-хлорпропил-1')-пиперазин, выход 30%, т. кип. 99–100°/11 мм; **ДХГ**, т. пл. 234–236° (из CH_3OH). Нагреванием 1-бензилпиперазина и **XV** в эфире получен 1-бензил-4-(3'-хлорпропил-1')-пиперазин, выход 75%, т. кип. 132–136°/0,01 мм; **ДХГ**, т. пл. 249–251°. Нагревают 16,65 г **Иб**, 3,18 г NaNH_2 в 100 мл ксилола 3 часа при 180°, постепенно прибавляют р-р 10 г **XIV** в 10 мл ксилола, нагревают еще 3 часа, прибавляют 5 г NH_4Cl и 150 мл воды, ксилольный слой обрабатывают 115 мл 15%-ного р-ра винной к-ты, вытяжку промывают C_6H_6 , подщелачивают и выделяют **Xб** [$\text{R' = 2'-(N-метил-пир-}$

ролидил-2'')этил], выход 85%, т. кип. 209°/0,008 мм; тартрат (**T**), т. пл. 115°. Аналогично получены следующие **X** с тем же R' (указаны т. кип. в °С/мм, т. пл. в °С **T**): **в**, 213/0,01, 90; **д**, 217/0,008, 90; **е**, 225°/0,01, 75. По разным методам синтезированы следующие **X** [$\text{R' = 2-N-метилпиперидил-2'}$]-этил] (указаны в-во, т. кип. в °С/мм, т. пл. в °С, т. пл. в °С хлоргидрата (**XГ**), соли с фумаровой к-той (**Ф**)): **б**, 230°/0,02, 72–74, **XГ** 158–160, **T** 130 (разл.), **Ф** 158–160; **в**, 225/0,008, 57–59, **T** 135 (разл.); **г**, 247/0,01, —, **T** 120 (разл.); **д**, 223/0,05, 73–75, **T** 120 (разл.); **е**, 227/0,005, —; **ж**, 215/0,003, —; **з**, 215/0,007, —; **к**, 235/0,015, —; **м**, 246/0,01, —, **T** 105. Из последнего в-ва получен соответствующий **Ха** следующим образом: к р-ру 27,8 г **Хм** в 150 мл $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (120°) постепенно прибавляют 7,2 г Na , нагревают (160°, 2 часа), прибавляют 50 мл конц. HCl , упаривают в вакууме при 50°, извлекают спиртом **Ха**, очищают через Ag-соль , выход 70%; **T**, т. пл. 115, Ag-соль , т. пл. 188–190. Рацемич. **Хб** ($\text{R' = N-метилпиперидил-2-этил}$) расщеплен на оптич. антифолы: 19,40 г в-ва и 43,6 г моногидрата ди- α -толил-D-винной к-ты в 400 мл ацетона (40°) получена (+)-соль, выход 86%, т. разл. 152–154° (из сп.), $[\alpha]_D^{20} -70 \pm 2^\circ$ (с 0,27; сп.); через хлоргидрат выделено (+)-основание, т. пл. 60–62° (из $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$), $[\alpha]_D^{20} +21 \pm 2^\circ$ (с 1; сп.); **Ф**, т. пл. 143–145°, $[\alpha]_D^{20} +16 \pm 2^\circ$ (с 1; пиридин). Аналогично получена (–)-соль, т. разл. 152–154°, $[\alpha]_D^{20} +70 \pm 2^\circ$ (с 0,25; сп.), и далее (–)-основание, т. пл. 60–62°, $[\alpha]_D^{20} -21 \pm 2^\circ$ (с 1; сп.); **Ф**, т. пл. 143–145°, $[\alpha]_D^{20} -16 \pm 2^\circ$ (с 1; пиридин). Также расщеплен на антиподы **Хв** ($\text{R' = N-метилпиперидил-2-этил}$): (+)-форма и (–)-форма, т. пл. 56–58°, $[\alpha]_D^{20} +17 \pm 2^\circ$ и $-17 \pm 2^\circ$ (с 1; сп.). Подобно **X** [$\text{R' = 2'-(N-метилпирролидил-2'}$)-этил] получены следующие **X** ($\text{R' = N-метилпиперидил-3'-этил}$) (перечисляется **R**, т. кип. в °С, т. пл. в °С солей): **б**, 207/0,01, **XГ**, 124–126 (разл.), **T**, 140 (разл.), соль с щавелевой к-той (**Ш**), 182–184 (разл.); **в**, 222/0,01, **T**, 140; **г**, 225/0,001, **T**, 145; **д**, 216/0,01, **T**, 140 (разл.); **е**, 223/0,001, **T**, 100 (разл.); **ж**, 207/0,005, **T**, 120; **з**, 206/0,005, **T**, 110; **м**, 236/0,007, **T**, 120. Также получены **X** ($\text{R' = 3'-диметиламинопропил-1}$) (те же показатели): **в**, 200/0,008, **T**, 117–119; **г**, 227/0,02, **T**, 90 (разл.); **д**, 198/0,01, **T**, 90 (разл.); **ш**, 206–208 (разл.); **е**, 202/0,005; **ж**, 195/0,004; **з**, 189/0,006; **м**, 224/0,01, **T**, 85. Из **Иб** и соответствующих хлоридов в ксилоле в присутствии NaNH_2 получены следующие **Хб** (приведены R' , т. кип. в °С и т. пл. в °С солей): $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3)_2$, 195–196/0,01, **XГ**, 175–177; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(C}_2\text{H}_5)_2$, 196/0,01, **XГ**, 160–162; $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{N(C}_2\text{H}_5)_2$, 182/0,01, **XГ**, 202–204; 2'-($\text{N-метилпирролидилэтил}$), 219–221/0,01, т. пл. 73–75°, **XГ**, 170–172; 2'-($\text{N-метилпиперазилэтил}$), 228–230/0,02, т. пл. 85–87°, **ДХГ**, 243–245 (разл.); 3'-(N-пропилпиперидил), 235–237/0,05, т. пл. 67–69°, **T**, 100 (разл.), бромметилат, 178–180; 3'-($\text{N-бензил-N-пропилпиперазил}$), —, т. пл. 82–84°, **ДХГ**, 236–238 (разл.); 3'-морфолпропил, 240–242/0,03, т. пл. 100–102°, **XГ**, 152–154; 2'-пирролидилпропил-1', 204/0,015, **XГ**, 177–179; 2'-($\text{N-метил-N-пиперазил}$)-пропил-1', 211/0,01, **ДХГ**, 224–226; 3'-($\text{N-}\beta$ -оксэтилпиперазил)-пропил-1', —, соль с 2 молями малеиновой к-ты (**ДМ**), 172–174 (разл.); $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OSOCN}_3$, —, **ДМ**, 173–175. Аналогично синтезированы следующие **Хд** (те же показатели): $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3)_2$, 189/0,015, **XГ**, 182–184; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(C}_2\text{H}_5)_2$, 187/0,01, **XГ**, 162–164; $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{N(CH}_3)_2$, 187/0,01, **XГ**, 234–236; $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{N(C}_2\text{H}_5)_2$, 183/0,02, **XГ**, 183–185; $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3)_2$, 190/0,015, соль с малеиновой к-той, 75–77; 2'-пирролидилэтил, 208/0,01, **XГ**, 145–147; 3'-пирролидилпропил, 211/0,005, **T**, 75; 3'-пиперидилпропил, 215/0,01, **T**, 85; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, 214/0,005, т. пл. 63–65°, **T**, 85; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$, 221/0,007, **ДХГ**, 208–210, **ДМ**, 177–179; $(\text{CH}_2)_3\text{N(CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N(CH}_2\text{OHN}$, —, **ДМ**,

166—168 (разл.); $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{COCCH}_3)$ (из предыдущего в-ва и CH_3COCl) —, ДМ, 163—165. Сходным образом получены следующие Хв (те же показатели): $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 195/0,008, ХГ, 133—135; $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_4$, 230—233/0,01, Ф, 101—103; N-метилпиперидил-4-метил, 220/0,02, Ф, 137—139; 3'-пирролидилпропил-1', 218—219/0,2, Ф, 165—167, Ш, 154—156; 3'-N-пиперидилпропил-1', 226—228/0,2, Ф, 170—172, Ш, 165—167; $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, 231—233/0,02, т. пл. 53—55°, Ф, 133—136; $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$, 227/0,01, т. пл. 62—64°, ДХГ, 214—216, ДМ, 188—190 (разл.); $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$, —, т. пл. 87—89°, ДМ, 171—173; $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, 277/0,01, ДХГ, 227—229 (разл.); $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, —, ДМ, 173—175 (разл.); $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{COCCH}_3)$, 278/0,003, ДМ, 167—169. Получены, кроме того, следующие X (указаны R, R', т. кип. в °С/мм, т. пл. в °С солей): C_3H_7 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 211/0,01, ХГ, 185—187; $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 201/0,005, ХГ, 184—186; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 207/0,01, ХГ, 187—189; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 228/0,008, Ф, 107—109. К охлажд. р-ру 259 г Iв в 750 мл C_6H_6 прибавляют р-р 207 г COCl_2 в 1 л толуола, постепенно нагревают до 110° и затем кипятят 3 часа, упаривают, выход XIв 80%, т. пл. 95—97° (из *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$). Также получен XIб, т. пл. 122—124°. Смесь 15,5 г XIв и 12,9 г N-метилпиперидил-3-метанола в 200 мл C_6H_6 нагревают (15 час., 120°), обрабатывают водой и р-ром винной к-ты, водн. вытяжки подщелачивают, обрабатывают C_6H_6 , отгоняют р-ритель, к остатку прибавляют р-р HCl в *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и выделяют ХГ XIIв ($\text{R}' = \text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), т. пл. 206—208 (из *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$). Аналогично получены другие XII (указаны в-во, соответствующее R, R', т. пл. в °С, т. пл. в °С солей): б, 2'-(N-метилпирролидил)-этил, 101—103, ХГ, 205—207 (разл.); б, 2'-(N-метилпиперидил-2'')-этил, 77—79, ХГ, 197—199 (разл.); б, $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 68—70, ХГ, 198—200 (разл.); б, 3'-(N-пирролидил)-пропил, —, Ф, 171—173; б, $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 173—175 (разл.); б, 143—145; б, $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ —, Ф, 143—145; б, $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$ —, Ф, 214 (разл.); в, 2'-(N-метилпирролидил-2'')-этил, —, ХГ, 146—148; в, 2'-(N-метилпиперидил-2'')-этил, —, ХГ, 147—149 (разл.); в, $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ —, Ф, 133—135; в, 3'-(N-пирролидил)-пропил, —, Ф, 161—163; в, 3'-(N-пиперидил)-пропил, —, Ф, 141—143; в, $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ —, Ф, 158—160; в, $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$ —, ХГ, 211—213; в, 4'-N-метилпиперидил, 88—90, Ф, 172—174; в, 4'-N-метилпиперидилметил, —, Ф, 151—154; д, 2'-(N-метилпирролидил-2'')-этил, —, ХГ, 179—181 (разл.); д, 2'-(N-метилпиперидил-2'')-этил, —, ХГ, 115—117; д, $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ —, ХГ, 180—182 (разл.); д, 3'-N-пирролидилпропил, —, Ф, 175—177; д, 3'-N-пиперидилпропил, —, Ф, 154—156; д, $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ —, Ф, 150—152; д, $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$ —, Ф, 190—192. Смесь 50 г Ve, 9,1 г NaNH_2 и 220 мл ксилола нагревают 3 часа при 180°, постепенно (90 мин.) прибавляют р-р 35,4 г 1-(N-метилпиперидил-2'')-2-хлорэтана в 35 мл ксилола, нагревают еще 3 часа, после обычной обработки получен XIIIe [$\text{R}' = 2'-(\text{N-метилпиперидил-2'')-этил}$], выход 78%, т. кип. 204°/0,01 мм, ХГ, т. пл. 112—114° (из абс. сп.). Аналогично получены другие XIII с тем же R' (перечисляются в-во, соответствующий R, т. кип. в °С/мм, т. пл. в °С солей): б, 216/0,01, ХГ, 177—179; в, 206/0,005; г, 198/0,01, ХГ, 135—137; д, 204/0,005, Ф, 139—141; и, 206/0,001; к, 209/0,005; м, 215/0,005, ХГ, 139—141; л, 218/0,01, ХГ, 176—178. Аналогично получены следующие XIIIк (приведены R', т. кип. в °С/мм, т. пл. в °С солей): $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 187/0,02, ХГ, 163—165; $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 192/0,03, Ш, 102—104; $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 190/0,01, Ш, 97—99; 2'-(N-метилпирролидил-2'')-этил, 212/0,06, Ф, 106—108; (N-метилпиперидил-3')-метил, 207/0,03, Ш, 62—64; $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$

NCH_3 , 218/0,02, ДХГ, 227—229. К р-ру 66 г XIIIб [$\text{R}' = 2'-(\text{N-метилпиперидил-2'')-этил}$] в 1 л C_6H_6 прибавляют р-р 20 г SCl_2 и 200 мл C_6H_6 , через 15 час. упаривают, остаток обрабатывают 0,5 л воды и 200 мл 3 н. NaCl, экстрагируют 0,5 л CHCl_3 Xб [$\text{R}' = 2'-(\text{N-метилпиперидил-2'')-этил}$]. Я. Комиссаров

77704. Синтез и фармакологические свойства некоторых замещенных 1,3,4-тиадиазолов. Маффи, Теста, Этторе (Sintesi e proprietà farmacologiche di alcuni 1,3,4-tiadiazoli sostituiti. Maffii C., Testa E., Ettore R.), Farmaco. Ed. scient., 1958, 13, № 3, 187—217 (итал.; рез. англ.)

Описан синтез $\text{RC}=\text{NN}=\text{C}(\text{R}')\text{S}$ (I), которые при испытаниях на мышах и крысах оказывали депрессивное влияние на центральную нервную систему и проявляли защитное действие от конвульсий, вызываемых электрошоком и стрихнином. Наибольшей антиконвульсивной активностью обладали I ($\text{R} = \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, R'-тиенил-2, фенил, o- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, o- ClC_6H_4 ; R = H, R' = фенил). Однако I не защищали от конвульсивного действия пентаметилентетразола. 0,2 моля $\text{H}_2\text{NCSNHNH}_2$ в 150 мл пиридина и 0,2 моля R'COCl перемешивают 2 часа (0°); через 12 час. выливают в воду и отфильтровывают $\text{H}_2\text{NCSNHNHCOOR}'$ (II), выход 85—90%. Для получения II (R'-никотинил и $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CO}$) смесь 0,1 моля R'COCl и 0,15 моля $\text{H}_2\text{NCSNHNH}_2$ в 100 мл CH_3COOH кипятят 1 час и упаривают в вакууме. К 0,1 моля II добавляют 100 мл конц. H_2SO_4 , обрабатывают 2 л воды, фильтрат подщелачивают NH_4OH до pH 8, охлаждением до 0° выделяют I ($\text{R} = \text{NH}_2$); (приведены R' и выход в %): $\text{C}_{10}\text{H}_{11}$, 46,2; пиридил-3, 26, т. пл. 239—240° (из сп.); пиридил-4, 27,6; o- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, 97. К суспензии 1 моля тиосемикарбазона альдегида в 12 л воды прибавляют при 80° 3 моля FeCl_3 , перемешивают 30 мин. при 80°, охлаждают до 20—25°, к фильтрату добавляют NaHS и упаривают в вакууме до ~ 3 л; через ~ 12 час. (0°) осадок перекристаллизовывают из 10%-ной HCl; получают I ($\text{R} = \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$) (приведены R', выход в % и т. пл. в °С): тиенил-2, 76, 243—244 (гидрат); фурил-2, 41,6, 229—230; C_2H_5 , 75,5, 80—82; фенил, 51, 226—227 (гидрат); o-толил, 60,5, 128—130; o- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, 75, 180—182 (гидрат); 3- $\text{CH}_3\text{O}-4-\text{HOC}_6\text{H}_3$, 21,3, 286—287 (гидрат); o- ClC_6H_4 , 9,6, 184—186 (гидрат); m- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, 0,8, 230—232; n- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4$, 10,2, 252—254; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$, 5,1, 230—232 (гидрат). К 5 г I ($\text{R} = \text{NH}_2$, R' = фенил) в 20 мл пиридина добавляют за 1 час при 0° 3,7 г CH_3COCl , через 12 час. (~ 20°) выливают в 100 мл воды и выделяют I ($\text{R} = \text{NHCOCH}_3$, R' = фенил), выход 64,5%, т. пл. 285—288° (из лед. CH_3COOH). Аналогично из 5 г I ($\text{R} = \text{NH}_2$, R' = фенил) в 20 мл пиридина и $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{COCl})$, получают I ($\text{R} = \text{NHCOOC}_2\text{H}_5$, R' = фенил), выход 64%, т. пл. 199—200° (из CH_3OH). Смесь 28,2 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNHCHO}$ и 84,6 г P_2S_5 нагревают 20 мин. в вакууме при 85—95°, обрабатывают последовательно HCl (к-той) и щелочью и эфиром извлекают I ($\text{R} = \text{H}$, R' = фенил), выход 80%, т. пл. 36—38° (из водн. сп.). 29,5 г 3-бензоиламинороданина в 250 мл конц. H_2SO_4 выдерживают 30 мин., выливают в лед. воду, через 12 час. получают I ($\text{R} = \text{SCH}_2\text{COOH}$, R' = фенил), выход 37,5%, т. пл. 184—186° (из сп.). 12 г последней обрабатывают 300 мл насыщ. р-ра HCl в абс. спирте (24 часа), выделяют соответствующий эфир, выход 84%, т. пл. 64°. 11,2 г полученного эфира в 112 мл лед. CH_3COOH и 22,4 мл 30%-ной H_2O_2 выдерживают 2 дня при 20°, нагревают 3 часа до 60°, упаривают в вакууме и получают I ($\text{R} = \text{SO}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, R' = фенил), выход 65,5%, т. пл. 99—101° (из сп.). Последний при нагревании с 5%-ной щелочью (50—60°, 30 мин.) дает I ($\text{R} = \text{OH}$, R' = фенил), выход 88%, т. пл. 146° (из воды). К 50 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2$ в 300 мл пиридина при -5° добавляют 63 г $\text{ClCOOOC}_2\text{H}_5$, через ~ 12 час

(-5°) обрабатывают льдом и конц. H_2SO_4 ; получают 38 г $C_6H_5CONHNHCOOC_2H_5$, который при действии P_2S_5 (80—100°, 1 час) дает I ($R = SH$, $R' = \text{фенил}$), выход 47%, т. пл. 196—198° (из CH_3OH). Смесь 31 г $C_6H_5CONHNHCOCH_3$ и 80 г P_2S_5 в 300 мл ксилола кипятят 30 мин., получают I ($R = CH_3$, $R' = \text{фенил}$), выход 46,5%, т. пл. 105—107°.

77705. Синтез замещенных 3-(1'-пиразолил)-5-амино-1,2,4-тиадиазолов. Скотт (Synthesis of substituted 3-(1'-pyrazolyl)-5-amino-1:2:4-thiadiazoles. Scott F. L.), Chemistry and Industry, 1958, № 16, 463—464 (англ.)

Показано, что окисление пиразолилгуанилтиомочевинной общей ф-лы: $CH_3C=C(X)C(CH_3)=NNC(=NH)-$

$NHC(S)NHR$ (I), где $X = H$ или Br ; $R = C_6H_5$, CH_3 , C_2H_5 , $CH_2CH=CH_2$, α -нафтил (или n - BrC_6H_4) смесью H_2O_2 и HCl (к-та) в водн. спирте или предпочтительнее кипячением I с J_2 в спирте в присутствии эквимолекулярного кол-ва CH_3COONa приводит к соответствующим замещ. 3-(пиразолил)-1,2,4-тиадиазолам (II) общей ф-лы: $H_3CC=C(X)-C(CH_3)=NN-C=NSC(NHR)=N$.

В УФ-спектрах II характерны $\lambda(\text{макс})$ 242 мμ (lgε 4,51) и впадина при λ 261 мμ (lgε 3,92). Р. Глушков

77706. Тиодиазолы-1,2,4. X. Строение и химические свойства 5-нитрозаминно-1,2,4-тиодиазолов; обсуждение химии гетероциклических диазосоединений. Гёрделер, Дезелере (Über 1,2,4-Thiodiazole. X. Struktur und chemisches Verhalten der 5-Nitrosamino-1,2,4-thiodiazole; zugleich ein Beitrag zur heterocyclischen Diazochemie. Goerdeler Joachim, Deselaers Kurt), Chem. Ber., 1958, 91, № 5, 1025—1036 (нем.)

Реакцией 3-Р-5-амино-1,2,4-тиодиазолов (Ia—к) с HNO_2 синтезированы устойчивые 3-Р-5-нитрозаминно-1,2,4-тиодиазолы (IIa—к); где а $R = H$, б $R = CH_3$, в $R = C_2H_5$, г $R = n$ - C_6H_{13} , д $R = C_6H_5$, е $R = C_6H_5CH_2$, ж $R = CH_2O$, з $R = \text{цикло-}C_6H_{11}$, и $R = C_6H_5O$, к $R = C_6H_5CH_2O$; IIa—к легко димеризуются в нейтр. р-рителях, образуют с щелочами соли, обладающие свойствами изодиазотатов, растворяются в H_2SO_4 , H_3PO_4 или HCl , образуя способные к сочетаниям соли диазотия, частично разлагаясь в Ia—к и соответствующие 5-окси- или 5-хлортиазолы, причем скорость сочетания, исследованная на примере β-нафтола в CH_3OH при 0° в присутствии H_2SO_4 , возрастает от 2—3 месяцев до ~ 5 час. при повышении конц-ии H_2SO_4 от 0,1—1 до 3,3 н.; IIa—к очень медленно сочетаются (напр., с диметиланилином) и в отсутствие к-т. С CH_2N_2 IIa—к реагируют различно; так IIб, д метилируются CH_2N_2 в боковой цепи, образуя 3-метил- (IIIa) и 3-фенил- (IIIб) 5-метилнитрозаминно-1,2,4-тиодиазолы; IIa, е дают в аналогичных условиях 4-метил- (IVa) и 4-метил-3-бензил- (IVб) 5-нитрозаминно-1,2,4-тиодиазолины; 3-бензил-5-метилнитрозаминно-1,2,4-тиодиазол, т. пл. 43—44° (из воды), в этих условиях не получается и синтезирован нитрозированием в CH_3COOH 5-метил-амино-3-бензил-1,2,4-тиодиазола, т. пл. 98—98,5° (из водн. CH_3OH), полученного с 80%-ным выходом р-цией 5-хлор-3-бензил-1,2,4-тиодиазола (V) с NH_2CH_3 в CH_3OH при 20°. $LiAlH_4$ в эфире восстанавливает IIIб в 3-фенил-5-(α-метилгидразино)-1,2,4-тиодиазол, выход 65%, т. пл. 139,5—140,5° (из CCl_4); шкрат, т. пл. 175,5—178,5°, строение которого подтверждено синтезом из 3-фенил-5-хлор-1,2,4-тиодиазола (VI) и метилгидразина в водн. CH_3OH (кипение 3 часа). К р-ру 1 г Ia в 16 мл 1 н. HCl приливают при 0° 0,7 г $NaNO_2$ в 5 мл воды, продукт тотчас же извлекают эфиром и осаждают газообразным NH_3 NH_4 -соль IIa, выход 0,8 г, т. пл. 115—116° (разл.), из которой выделяют IIa, т. пл. 42° (разл.). К р-ру 10 мл IIб—к в 5—10 мл 2 н. H_2SO_4 или в 20 мл 85%-ной

$HCOOH$ приливают при 0° 0,8 г $NaNO_2$ в 5 мл воды и отделяют (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C (разл.; из CH_3OH): IIб, 77, 114—120; IIв, 89, 117—120; IIг, 71, 100; IIд, 88, 180; IIе, 85, 130—140; IIж, 62, 128; IIз, 100, 116; IIи, 100, 123; IIк, 100, 146. 10 ммоль IIб в 150 мл эфира метилируют при 0—5° эфирным р-ром CH_2N_2 (из 2,6 г нитрозометилмочевин) и выделяют IIIa, выход 30%, т. пл. 43—43,5°; аналогично получают IIб, т. пл. 151—152,5° (из лигр.), и IVб, выход 30%, т. пл. 163° (разл.). Смесь эфирных р-ров IIa и CH_2N_2 оставляют на 16 час. в холодильнике, отгоняют эфир и получают IVa, т. пл. 137—138° (разл.; из воды). Взвесь 0,21 г IIд, е в метанольном р-ре HCl оставляют на 1 час, отгоняют р-ритель и получают V или VI, выход 95 и 45%. 4 ммоль IIб в 10 мл разб. H_2SO_4 (1:1) нитрозируют 6,4 ммоль $NaNO_2$, через несколько минут добавляют р-р 0,4 г фенола в разб. H_2SO_4 , разбавляют водой и отгоняют (3-метил-1,2,4-тиодиазол-5)-азо-(n -фенол), выход 46%, т. пл. 239—241° (разл.; из сп.). Аналогично получают красители из IIб и β-нафтола (VII) [т. пл. 166,5—167° (из сп.)], из IIa и фенола (т. пл. 222—223°), из IIa и VII, т. пл. 232,5—233°. 5 ммоль IIд, ж или и растворяют в 30 мл 85%-ной H_3PO_4 , нитрозируют, сочетают с 1,44 г VII в CH_3OH и выделяют красители, т. пл. 245° (разл.; C_6H_5Cl), 194 и 187—188° соответственно. Также получают (3-фенил-1,2,4-тиодиазол-5)-азо-(нафтиламин-2), т. пл. 277° (разл.; из C_6H_5N). Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 28823. Л. Щукина

77707. Винильные соединения щелочных металлов. Андерсон, Сильверман, Риттер (Vinyl-alkali metal compounds. Anderson R. G., Silverman M. B., Ritter D. M.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 5, 750 (англ.)

RK (здесь и далее $R = CH_2 = CH$), в отличие от $RMgX$, может быть свободным от р-рителя и реагирует в таком виде с $(C_2H_5)_2BBr$ с образованием $(C_2H_5)_3B$ и полимера. Р-р 95 г RCl в 405 г тетрагидрофурана (ТГФ) медленно прибавляют при 0° к 50 г 90%-ного сплава К-Na в 350 г ТГФ, осаждается RK; при хранении в ТГФ RK разлагается за 5 дней. Ф. Величко

77708. О меркурировании полистирола. Смирнов Р. Н., Докл. АН СССР, 1958, 119, № 3, 508—510

10 г аморфного полистирола (I) и 30 г $(CH_3COO)_2Hg$ в 200 мл лед. CH_3COOH (II) хранят 5 дней, затем при перемешивании постепенно нагревают до кипения (10 час.), выливают в воду, получают кристаллич. меркурацетат I (III), обладающий низкой термостойкостью, нерастворимый в органич. р-рителях, сильно набухающий в II, смесях II- C_6H_6 и II- CH_3CHO , а также в C_6H_5N и хинолине. I в II дает сополимеры с n - $CH_2 = CHC_6H_4SO_2C_6H_5$, n - $CH_2 = CHC_6H_4COCH_3$ и n - $CH_2 = CHC_6H_4CH_2COOH$, причем в р-ции участвует II. Приведена термограмма разложения III. Ф. Величко

77709. Исследования в области соединений бора. Сообщение I. Синтез триаллбора. Топчиев А. В., Прохорова А. А., Паушкин Я. М., Курашев М. В., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 3 370—371

Из $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ (I) и $CH_2 = CHCH_2MgBr$ (II) получен $(CH_2 = CHCH_2)_3B$ (III), который образуется с 10%-ным выходом также и из I и $CH_2 = CHCH_2MgCl$ или BCl_3 и II. К 28,6 г Mg в 250 мл эфира добавляли несколько капель $CH_2 = CHCH_2MgBr$ (IV), а после начала р-ции смесь 95 г IV и 21 г I, смесь размешивали 1 час, выход III 80%, т. кип. 62—65°/15 мм, d_4^{20} 0,7178. В. В.

77710. Циклические эфиры фенилборной кислоты. Сугихара, Боуман (Cyclic benzenboronate esters. Sugihara James M., Bowman Carlos M.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 10, 2443—2446 (англ.)

При взаимодействии $C_6H_5B(OH)_2$ (I) и циклопентандиола-1,2 (II) (цис-форма) или циклогександиола-1,2

(III) (цис-форма) образуются $\text{cis-OCH(CH}_2)_n\text{CHOH-C}_6\text{H}_5$ ($n = 3, 4$). В тех же условиях из I и транс-II или транс-III получены только транс- $\text{C}_6\text{H}_5\text{BOCH(CH}_2)_n\text{CHOH-C}_6\text{H}_5\text{O}$ ($n = 3, 4$). Циклич. эфиры (1:1) образуются при р-ции между I и бутандиолом-2,3 (IV), бутандиолом-1,3 (V) и бутандиолом-1,4 (VI). Гекситы образуют трициклич. эфиры с 3 молями I. Описаны также эфиры I и 3,4-ди-О-бензоил-D-маннита (VII), пирогаллола (VIII), 2-аминоэтанола (IX) и о-аминофенола (X). К р-ру 20 г 1,2:5,6-ди-О-изопропилиден-D-маннита в 100 мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ при 0° добавляют 12,5 мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ (XI), образовавшуюся суспензию через 15 час. (~20°) выливают в воду со льдом, экстрагируют эфиром, вытяжку промывают 2 н. HCl, затем 2 н. NaOH и водой, после удаления р-рителя осталось 37,7 г некристаллизующегося сирона; 8 г его кипятят 5 час с 20 мл ацетона, 0,5 мл 12 н. HCl и 2 мл воды, нейтрализовали 5 г BaCO_3 , получено 44% VII, т. пл. 183—185° (из абс. сп.), $[\alpha]_D^{25} +1,12^\circ$ (с 4,02; пиридин). Синтез эфиров I осуществлен кипячением I со спиртами или фенолами в ацетоне с последующей перегонкой или кристаллизацией продуктов р-ции из ацетона или петр. эфира. Получены следующие эфиры (перечислены исходный спирт, выход в %, т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C): III, 97, 95/0,3, 42—43; транс-III, 60, —, 134—136; II, 95, 80—82/1, 15—17; транс-II, 74, —, 127—128; VIII, 90, —, 166; IV, 81, 75—77/1, —; V, 88, 85—86/1, —; VI, 71, 90—95/1, —; VII, 84, —, 149—150 (из сп.), $[\alpha]_D^{25} +2,35^\circ$ (с 2,52; пиридин); IX, 21, 80—85/2 (в N_2), —; X, 81, 140—145/2 (в N_2), 99—101. Аналогично получены эфиры гекситов (перечислены гексит, выход в %, т. пл. в °C): D-маннит, 94, 135; D-сорбит, 98, 194; дульцит, 90, 162—163. К р-ру 2 г пирогаллового эфира I в 10 мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ при 5° добавляют р-р 4 г XI в 10 мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, через 8 час. (~20°) суспензию обрабатывают 30 мл абс. спирта, по удалении р-рителя получают 65% монобензоата пирогаллолового эфира I, т. пл. 169—170° (из абс. сп.). В. Вавер

77711. Получение производных боразола. Тернер, Уорн (Preparation of borazole derivatives. Turner H. S., Wagne R. J.), Chemistry and Industry, 1958, № 18, 526 (англ.)

При взаимодействии CH_3NH_2 с BCl_3 образуется преимущественно не N-триэтил-B-трихлорборазол (I) (ср. Kinney, Mahoney, J. Organ. Chem., 1943, 8, 526), а комплекс $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{BCl}_3$ (II), т. пл. 126—128° (из бэл.-петр. эф.). В результате обработки суспензии II в толуоле (C_6H_5)₃N с 84%-ным выходом образуется I; возгоняется при 120—130°/0,1—1,0 мм, т. пл. 153—156° (из бэл.-петр. эф.). Аналогично получены N-триэтил-B-трихлорборазол (выход 68%, т. пл. 55—57°) и N-три-*n*-бутил-B-трихлорборазол, выход 79%, т. кип. 115—120°/0,5 мм, т. пл. ~30°. В. Вавер

77712. Реакция тетраалкоксиланов с бромистым *n*-бутилом. Фрейка, Виснер (Reakce tetraalkoxysilanů s *n*-butylbromidem. Frejka Josef, Wiesner Ivo), Chem. listy, 1957, 51, № 12, 2369—2371 (чешск.)

Исследованы выход и состав продуктов р-ции тетраэтоксисилана (I) с $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ при 200—500°. При этом образуется смесь $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiOC}_4\text{H}_9$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ и I. При пиролизе I в том же диапазоне т-р образуется эфир (0,5—3%). Подобно I реагирует и тетраметоксисилан и триэтоксипропоксисилан. J. Kovář

77713. Синтезы и некоторые реакции α-силькарбинолов. Гилман, Лихтенуолтер (The synthe-

ses and some reactions of α-silylcarbinols. Gilman Henry, Lichtenwalter D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 11, 2680—2682 (англ.)

Реакцией $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiLi}$ (I) с кетонами в тетрагидрофуране (II) получены следующие $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiC}(\text{OH})\text{RR}'$ (III) (приводятся R, R', выход в %, т. кип. в °C/мм или т. пл. в °C, для жидких в-в n_D^{20} , d_4^{20}): CH_3 , CH_3 (IIa), 52, 158—159; CH_3 , *n*- $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, 33, 85—86 (из CH_3OH); C_2H_5 , *n*- $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, 34, 49,5—50,5 (из CH_3OH); *n*- C_8H_{17} , *n*- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, 25, 204—205/0,01, 1,5520, 0,9995; *n*- $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, *n*- $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, 10, 223—225/0,01, 1,5373, 0,9724; C_7H_{15} , C_7H_{15} , 26, 196—197/0,01, 1,5572, 1,006; R + R' = C_5H_{10} (из циклогексанона), 7, 157—159. Р-цией кетонов с $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiLi}$ и $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiLi}$ получены (указаны в-во, выход в %, т. кип. в °C/мм, n_D^{20} , d_4^{20}): $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, 44, 117—118/0,005, 1,5713, 1,047; $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, 45, 60/0,005, 1,5108, 0,9714; $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiC}(\text{OH})\text{C}_5\text{H}_{10}$, 29, 92—93/0,003, 1,5365, 1,016. Побочно при получении III образуются $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}$. IIa получен также действием CH_3MgI на $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCOOCH}_3$ (IV). Для получения IIa к 0,205 моля ацетона в 100 мл II добавляют 200 мл р-ра I в II (из 38,6 ммоль $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiLi}$ и избытка Li) и гидролизуют водн. р-ром NH_4Cl . Остальные III выделены из реакционной смеси перегонкой или хроматографированием на Al_2O_3 . К р-ру 3,14 ммоль IV в 20 мл эфира добавляют избыток эфирного р-ра CH_3MgI , выход IIa 72%. IIa не изменяется при кипячении в спирте 16 час. с каталитич. кол-вами KOH. Кипячением спирт. р-ра III с 2 н. KOH 12 час. получен $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ с выходом 48%. Нагреванием спирт. р-ра IIa с каталитич. кол-вами KOH 24 часа в трубке при 200° выделен $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}$ с выходом 10%. Кипячением 24 часа смеси 15,7 ммоль IIa в 50 мл C_6H_6 и 21 ммоль PBr_3 получен $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (V), выход 70%, т. пл. 100° (из CH_3OH). V с выходом 56% получен также перемешиванием 9,43 ммоль IIa с 10,5 моля P_2O_5 1 час (~20°) и последующим кипячением 30 мин. При действии I на $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{CO}$ в II образуется $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$, выход 78%. С. Иоффе

77714. Реакции ди- и трифункциональных метилсиланов с диолами, триолами и ацилоксиолами. Спранг (Reactions of di- and trifunctional methylsilanes with diols, triols, and acyloxyols. Sprung M. M.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 58—64 (англ.)

Изучено взаимодействие $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (Ia), $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (Ib), $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (Iв) и $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (Iг) с $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OX}$ (IIa—в, где X = H, б X = COCH_3 , в X = COC_6H_5), $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (III), $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ (IV) и $\text{CH}_2\text{ONCHONCH}_2\text{OH}$ (V) в присутствии смолы амберлит IR-100H (VI) или *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ (VII) как катализаторов. При нагревании 2 молей IIa, 0,5 моля Ia и 0,1 г VI образуются спирт и $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, который во время перегонки легко диспропорционируется в IIa и $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O})_m]$ (VIII) ($n = m = 2$), т. пл. 53—54°. Аналогично из 2 молей IIб, 1 моля Ia и 0,2 г VI получены спирт, VIII ($n = m = 2$), $(\text{CH}_3\text{OCOCCH}_2)_2$ (IX) и 9 г $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n(\text{CH}_2)_2\text{OCOCCH}_3$ (X) ($n = 2$), т. кип. 106,5—108,5°/0,2 мм, n_D^{20} 1,4268. При кипячении 1 моля IIб, 2 молей IIб и 2,2 моля $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ после обычной обработки выделено 60 мл IX, 2,8 мл X ($n = 3$), т. кип. 145—148°/2 мм, n_D^{20} 1,4192, и 3,7 мл X ($n = 4$), т. кип. 156—157°/2 мм, n_D^{20} 1,4179. Из 0,5 моля Ia, 1 моля IIв и 0,2 г VI (102—192°, 4 часа) получен $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$, выход 20%, т. кип. 210—211°/0,8 мм, n_D^{20} 1,5141 [побочный продукт 74 г $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCCH}_3)_2$]. Р-ция Ia с III так же, как и с IIa, сопровождается диспропорционированием и приводит к образованию циклич. соединений. При нагревании 1 моля III ($n = 3$ и 6), 0,5 моля Ia и 1,6 г VI наряду со спиртом и исходного III получено 45,5 г

VIII ($n = 3$, $m = 1$), т. кип. 56—57°/20 мм, n_D^{20} 1,4134—1,4158, и 2 г VIII ($n = 6$, $m = 1$), т. кип. ~140°/1 мм. При взаимодействии 1 моля Ia и 1 моля $\text{CH}_3\text{CHONCH}_2\text{OH}$ (XI) в присутствии 0,3 г VI выделено 94 г неочищ. спирта; остаток (100 г) обработан смесью 45 г Iv , 40 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ и 100 мл эфира и из продуктов р-ции выделена азеотропич. смесь, состоящая из 70% $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n]$ (XII) ($n = 2$) и 30% $(\text{CH}_3)_2\text{SiOCH}_2\text{CH}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_3)$ (XIII), т. кип. 61,5—63°/37 мм, n_D^{20} 1,4114, XII ($n = 1$), т. кип. 69—70, 5°/39 мм, n_D^{20} 1,4324, и немного $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_3)_2$ (XIV). При соотношении Ia: XI = 1:2 (после аналогичной обработки в присутствии $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$) получена смесь XII ($n = 2$) и XIII и XIV, т. кип. 103—103,5°/3 мм, n_D^{20} 1,4151. Из 1 моля Ib, 1 моля XI и 2,2 моля $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ (25—30°) получен XII ($n = 3$), выход 83%, т. кип. 75°/39 мм, n_D^{20} 1,4324. При нагревании 1 моля Ia, 1 моля изобутиленгликоля (XV) и 0,1 г VII 3 часа выделено 53—55 г жидкости с т. кип. 88—92°/32 мм и n_D^{20} 1,4230—1,4236, представляющей собой смесь диметилизобутилендиоксисилана (XVI), $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ (XVII) и димера окиси изобутилена (XVIII). Аналогично из 1 моля Ia, 2 молей XV и 0,2 г VII (103—121°, 3 часа) получено 30,5 г XVII, 91 г XVIII, т. кип. 76,5°/98 мм, n_D^{20} 1,4087, и 12,9 г XVII ($n = 4$), т. кип. 86,5°/48 мм, n_D^{20} 1,3971. При взаимодействии 0,78 моля Ib, 0,78 моля XV и избытка $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ образуется XVI, выход 61 г, т. кип. 125,5—127°/755 мм, n_D^{20} 1,4283—1,4286. Р-ция Ia с IV протекает сложно. Из 1 моля Ia, 1 моля IV и 0,3 г VI (95—153°, 135 мин.) получено 139 г жидкости с т. кип. 96,5—98,5°/5—6 мм, n_D^{20} 1,4367—1,4380, содержащей азеотропич. смесь 65% $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CHONCH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$ и 35% циклич. димера $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Si}_2\text{O}_{14}$, после обработки которых 43 г Ib и 53 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ выделено 90 г полимеризованного диметил- β -изопропоксиметилэтилендиоксисилана, т. кип. 101—110°/14 мм, n_D^{20} 1,4296—1,4320 (при стоянии превращается в тример) и 55,5 г $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_3)_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$, т. кип. 155—157°/7 мм, n_D^{20} 1,4264—1,4258. Ia реагирует с бис- β -оксипропиловыми эфирами дикарбоновых к-т в присутствии VI с образованием спирта и полимерных в-в. При нагревании 1,5 моля Ia и 1 моля V (или $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3\text{OH})_3$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ в присутствии (+)-камфорсульфокислоты из продуктов р-ции после обычной обработки выделены спирт, 44,5 г летучей жидкости ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{SiO}_3$) $_n$, т. кип. 105—106°/ < 1 мм, 111—114°/0,3 мм, n_D^{20} 1,4510, и 9,7 г $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Si}_2\text{O}_6)_n$. Взаимодействие Ig с Па и бис- β -оксипропиловыми эфирами дикарбоновых к-т протекает с образованием полимерных смолистых в-в. При нагревании 3 молей Па, 0,5 моля Ig и 0,2 г VI (108—175°, 100 мин.) получены спирт и 87 г геля. Аналогично из 1,5 моля $(\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, 0,6 моля Ig, 0,6 моля Ia, 0,4 г VI (119—220°, 4 часа) получено 306 г вязкого сиропа. При взаимодействии 0,25 моля $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$, 1 моля Па и 1,5 моля $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$ в присутствии 4,1 г CH_3ONa (140—219°, 220 мин.) образуется спирт и твердое полимерное в-во. Нагревание 0,33 моля $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, 1 моля Па, 1,5 моля $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ и 1 г CH_3ONa (150—170°, 140 мин.) приводит к твердому полимеру. Из 1 моля $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, 1 моля $\alpha\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ и 4 г CH_3ONa (130—230°, 4 часа) получен термопластичный полимер. Р-ция Ig с IIb в присутствии VI сопровождается диспропорционированием. Из 0,5 моля Ig, 1,5 моля IIb и 0,6 г VI (127—187°, 200 мин.) вместо $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$ получено 54,5 г $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_3)_n]$, т. кип. 122—130°/0,7 мм, n_D^{20} 1,442—1,445, и 7,7 г $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$ (CH₂)₂, т. кип. 149,5—152,5°/0,7 мм, n_D^{20} 1,4375—1,4377, которые при стоянии полимеризуются. Обсуждается механизм изученных р-ций.

Г. Моцарев

77715. Присоединение трифенилсилана, дифенилсилана и фенилсилана к бензофенону. Гилман, Уиттенберг (Addition of triphenylsilane, diphenylsilane, and phenylsilane to benzophenone. Gilman Henry, Wittenberg Dietmar), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 3, 501—502 (англ.)

Изучено присоединение фенил- (I), дифенил- (II) и трифенилсилана (III) к бензофенону (IV). В отличие от предыдущих работ (см. РЖХим, 1958, 70903), р-ции проводились без катализатора при высокой т-ре; были получены лишь продукты «аномального» строения с Si—O—C-группой. Из I и IV получены $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{OCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (V) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}[\text{OCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (VI). При р-ции IV с II образуется бензгидрилоксидифенилсилан (VII) и с III образуется бензгидрилокситрифенилсилан (VIII). При повышении т-ры и удлинении времени р-ции с целью получения продуктов присоединения 2 и 3 молекул IV к II и I получены лишь продукты разложения: бензгидрол, бензгидриловый эфир (IX) и 1,1,2,2-тетрафенилэтан. Бензалацетофенон не реагирует с III при 150°. При 250° получены продукты разложения: стильбен, бензилацетофенон, трифенилсиланол и гексафенилдиоксиксан. Ацетофенон и IV не реагируют с SiHCl_3 и III при УФ-облучении. 13 г III и 9,1 г IV нагревали 3 часа при 250—270°, после отгонки исходных в-в остаток растворяли в петр. эфире, через 12 час. (0°) получено 13,7 г VIII, выход 62%, т. пл. 83—84° (из петр. эф.). 9,2 г II и 9,1 г IV нагревали при 220—230°, после отгонки 0,3 г II и 1,05 г IV получено 12,5 г VII, т. пл. 81,5—82,5° (из петр. эф. и затем сп.). При кислотном гидролизе VII образуется IX. 5,4 г I и 9,1 г IV в атмосфере N_2 медленно нагревали до 250°, через 4 часа (250°) получено 2,9 г V, выход 20%, т. кип. 145—148°/0,07 мм, n_D^{20} 1,5863, d_4^{20} 1,076, и 7,6 г VI, выход 64,6%, т. кип. 238—243°/0,07 мм, т. пл. 63—63,5° (из CH_3OH), n_D^{20} 1,6032. Строение полученных в-в подтверждено ИК-спектрами.

Л. Поваров

77716. О присоединении диалкил(фенил)силанов к этиленовым углеводородом. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Чернышева Т. И., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 3, 517—519

Описано получение $\text{RR}'\text{SiH}(\text{CH}_2)_{n+2}\text{CH}_3$ (Ia—r) (здесь и далее а R = R' = C_2H_5 ; б R = R' = C_4H_9 , в R = C_6H_5 , R' = CH_3 ; г R = R' = C_6H_5) присоединением $\text{RR}'\text{SiH}_2$ (IIa—r) к $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ (III) ($n = 5—7$) в присутствии Pt/C (160—180°, 10 час.). Из 0,18 моля III ($n = 5$), 0,09 моля IIa и 0,1 г Pt/C получен Ia ($n = 5$) (здесь и далее для синтезированных в-в приведены выход в %, т. кип. в °C/мм, n_D^{20} , d_4^{20}): 20,5, 107—109/5, 1,4377, 0,7822. Аналогично при мол. отношении II: III = 1:2 получены Ia ($n = 6$), 22,3, 110—112/5, 1,4400, 0,7894; Ib ($n = 6$), 23,4, 142—144/5, 1,4463, 0,8008; Iv ($n = 5$), 40,1, 156—158/5, 1,4892, 0,8658; Iv ($n = 6$), 9,1, 256—257/6, 1,5176, 0,9154, и IVg ($n = 7$), 60,6, 206—207/5, 1,5328, 0,9419; Ig ($n = 7$), 61,2, 194—196/3, 1,5332, 0,9441. В последних 2 случаях побочно образуются $\text{RR}'\text{Si}[(\text{CH}_2)_{n+2}\text{CH}_3]_2$ (IV'): IVg ($n = 6$), 9,1, 256—257/6, 1,5176, 0,9154, и IVg ($n = 7$), 10, 261—266/5, 1,5187, 0,9193. Из 0,41 моля III ($n = 6$), 0,1 моля IIb и 0,2 г Pt/C получены Ib ($n = 6$), выход 30,4%, и IVb ($n = 6$), выход 6%. При взаимодействии 0,03 моля III ($n = 6$) и 0,013 моля Ib ($n = 6$) в присутствии 0,1 г Pt/C образуется только IVb ($n = 6$), 56,8, 215—218/5, 1,4548, 0,8182. Аналогично из 0,03 моля III ($n = 6$), 0,015 моля Ig ($n = 7$) и 0,1 г Pt/C получен $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_9)\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, 48,5, 255—257/5, 1,5181, 0,9189. Присоединение IIg к III ($n = 7$) происходит также в присутствии $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ (V). Из 0,2 моля III ($n = 7$), 0,1 моля IIg и 1 г V (80°, 16 час.) выход Ig ($n = 7$) 41,2%.

В. Моцарев

77717. Синтез оксидов кремнеолефинов из хлоргидринов. Садых-Заде С. И., Новдрига Л. В., Петров А. Д., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 4, 723—726

Взаимодействием $R,R',R''Si(CH_2)_nMgX$ с CH_3COCH_2Cl (I) синтезированы $R, R', R''Si(CH_2)_nC(CH_3)(OH)CH_2Cl$ (II) (здесь и далее $a R = R' = R'' = CH_3$; б $R = R' = CH_3$, $R = C_2H_5$; в $R = CH_3$, $R = R' = C_2H_5$; г $R = R' = CH_3$, $R'' = (CH_3)_3SiO$). При действии щелочей на II отщепляется HCl и образуются $R,R',R''Si(CH_2)_n$

$C(CH_3)CH_2O$ (III). К охлажд. реактиву Гриньяра (из 122,5 г $ClCH_2Si(CH_3)_3$ в 400 мл эфира) прибавляют 92,5 г I, нагревают 2 часа и после разложения льдом и 3%-ной HCl выделяют IIa ($n = 1$) (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °C/мм, $n^{20}D$, d_4^{20}): 70, 59—60/4, 1,4541, 0,9693. Аналогично получают IIб ($n = 1$), 70, 68—69/3, 1,4600, 0,9676; IIв ($n = 1$), 50, 95/5, 1,4610, 0,9323; IIг ($n = 1$), 75, 67—67,5/1, 1,4380, 0,9666; IIб ($n = 3$), 50, 95—95,5/1, 1,4570, 0,9316; II ($n = 3$), 55, 104—105/2, 1,4635, 0,9450. Смесь 80 г NaOH, 250 мл эфира и 110 г IIб ($n = 3$) кипятят 6 час. и после обычной обработки через 12 час. выделяют IIIб ($n = 3$), 80, 207,5/75 (85—85,5/10), 1,4382, 0,8484. Аналогично получают IIIв ($n = 3$), 90, 85—86/3, 1,4452, 0,8581; IIIг ($n = 1$), 90, 71—71,5/10, 1,4160, 0,8773; IIIа ($n = 1$), 52, 67/10, 1,4243, 0,8338; IIIб ($n = 1$), 49, 154/750, 1,4393, 0,8539. При кипячении 60 г NaOH, 200 мл эфира и 120 г IIв ($n = 1$) 6 час. образуется $(CH_3)(C_2H_5)_2SiCH_2C(=CH_2)CH_2Cl$ (IV), 90, 205/750, 1,4635, 0,9085. Строение IV подтверждено спектром комб. рас. Г. Мочарев

77718. Влияние величины алкильных радикалов R на устойчивость связи Si—R к действию концентрированной серной кислоты. Долгов Б. Н., Андреев Д. Н., Лютый В. П., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 3, 501—504

Описан синтез $CH_3(R)_2SiCH_2CH_2COOH$ (Ia—в) (здесь и далее $a R = C_3H_7$, б $R = n-C_4H_9$, в $R = iso-C_5H_{11}$) по схеме: $CH_3Cl_2SiCH_2Cl$ (II) + $2RMgBr$ (IIIa—в) → $CH_3(R)_2SiCH_2Cl$ (IVa—в) + $C_2H_5OOC_2CHNa$ (V) → $CH_3(R)_2SiCH_2CH(COOC_2H_5)_2$ (VIa—в) → Ia—в. При р-ции I с конц. H_2SO_4 расщепляется связь Si—CH₃ в случае Ia и связь R—Si в случае Ib—в. Взаимодействием IIIa (из 738 г C_3H_7Br) и 226 г II получен IVa (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °C/мм, $n^{20}D$, d_4^{20}): 42, 191,5—192,5/758, 1,4432, 0,8882. Аналогично получены IVб, 52, 104,5—102/12, 1,4475, 0,8845, и IVв, 54, 124/10, 1,4474, 0,8731. При взаимодействии 90 г IVa и V (из 83,5 г малонового эфира) образуется VIa, 62, 155/7, 1,4412, 0,9520. Аналогично получены VIб, 45, 193/18, 1,4445, 0,9436, и VIв, 56, 174—175/5, 1,4469, 0,9317. Омылением VIa р-ром KOH (1:1) получен Ia, 85, 147,5/5, 1,4508, 0,9156. Аналогично получены Ib, 91, 180,5/11, 1,4510, 0,9082, и Iv, 80, 174,5/5, 1,4536, 0,8949. I добавляют к конц. H_2SO_4 (1 час, 200 мл H_2SO_4 на 1 моль I), через 2 часа смесь выливают на лед и после обычной обработки выделяют $(HOOCCH_2CH_2SiRR')_2O$ (VIIa—в) ($a R = R' = n-C_3H_7$; б $R = n-C_4H_9$, $R' = CH_3$; в $R = iso-C_5H_{11}$, $R' = CH_3$). VIIa, 73, 140—140,5/11, 1,4560, 0,9998; VIIб, 90, 154/8, 1,4670, 1,0125; VIIв, 77, 155/17, 1,4675, 1,0064. Г. Мочарев

77719. Реакция внутримолекулярного расщепления-циклизации литийорганических соединений, содержащих кремний. Виттенберг, Гилман (An intramolecular cleavage-cyclization reaction of silicon-containing organolithium compounds. Wittenberg Dietmar, Gilman Henry), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 11, 2677—2680 (англ.)

Основным продуктом р-ции $(C_6H_5)_3SiCl$ (I) или $(C_6H_5)_2SiCl_2$ (II) с $Li(CH_2)_4Li$ (III) является 1,1-дифенилсилилциклопентан (IV). При карбоксилировании (KB) вероятного промежуточного продукта $(C_6H_5)_3Si$

$(CH_2)_4Li$ (V) при $\sim 20^\circ$ также образуется IV (выход 50,6%), наряду с C_6H_5COOH (VI) (выход 56,5%), $(C_6H_5)_2CO$ (выход $\sim 20\%$) и $(C_6H_5)_4Si$ (VII) (выход 2,2%). При KB V— 70° , а также при KB $(C_6H_5)_3Si(CH_2)_4MgBr$ (VIII) получена $(C_6H_5)_3Si(CH_2)_4COOH$ (IX). Р-р III из 0,72 моля Li и 0,1 моля $Br(CH_2)_4Br$ (X) прибавляют при перемешивании (-10°) к 0,187 моля I в 50 мл эфира, спустя 1 час нагревают до $\sim 20^\circ$, через 3 часа фильтрат упаривают досуха, хроматографируют остаток на Al_2O_3 , вымывают нейтр. эфиром и C_6H_6 , присоединяя вытяжку к первоначальному осадку; при перегонке выделяют IV, выход 38,7%, т. кип. 159—165/5 мм, $n^{20}D$, 1,5855; $n-C_4H_9Si(C_6H_5)_3$, выход 5,4%, т. кип. 210—230/5 мм, т. пл. 85—86° (из CH_3OH), и VII, выход 48%, т. кип. 180—200/0,05 мм, т. пл. 232—234° (из бзл.-сп.). Из остатка выделен $[(C_6H_5)_3SiCH_2CH_2]_2$ (XI), выход 4,4%, т. пл. 215—216° (из C_6H_{12}). Аналогично из II и III получен IV, выход 46%. 35 ммоль $(C_6H_5)_3SiLi$ постепенно прибавляют при перемешивании к 17,5 ммоль X, отфильтровывают $[(C_6H_5)_3Si]_2$ (XII), выход 74%, т. пл. 363—366°. Из фильтрата выделен XI, выход 3%. 58 ммоль XII перемешивают 6 час. при -20° с 0,84 моля Li в тетрагидрофуране, фильтрат нагревают 3 часа при 125° в трубке с N_2 , гидролизуют разб. HCl, выделяют $(C_6H_5)_3Si(CH_2)_4OH$ (XIII), выход 71%, т. пл. 110—111° (из нейтр. эф.). К 37,4 ммоль XIII прибавляют по каплям 20 ммоль PBr_3 , нагревают 10 час. при 100° , гидролизуют и хроматографируют на Al_2O_3 , выделяют $(C_6H_5)_3Si(CH_2)_4Br$ (XIV), выход 54,5%, т. пл. 87,5—88,5° (из CH_3OH). Карбоксилируют V (из XIV и Li) при -70° в эфире, гидролизуют, экстрагируют р-ром KOH IX, выход 56%, т. пл. 127—129, и VI, выход 4,1%; из нейтр. слоя получен IV, выход 8%, VII, выход 1,1%, $[(C_6H_5)_3Si(CH_2)_4]_2CO$, выход 2,6%, т. пл. 162—163° (из сп.), и XIII, выход 5,6%. При KB VIII при $\sim 20^\circ$ получают IX, выход 60%, из нейтр. слоя хроматографированием выделяют VII, выход 2%, и $[(C_6H_5)_3Si(CH_2)_4]_2$ (XII), выход 20%, т. пл. 132—133° (из сп.). 0,1 моля $Br(CH_2)_4Br$ в 150 мл эфира прибавляют по каплям при т-ре от -10 до -15° к 0,57 моля Li в 50 мл эфира, перемешивают 1,5 часа при т-ре от -10 до 0° , фильтрат постепенно прибавляют при -40° к 0,18 моля I в 50 мл эфира; через 0,5 часа нагревают до $\sim 20^\circ$, спустя 2 часа гидролизуют водой и отфильтровывают $(C_6H_5)_3Si(CH_2)_4Si(C_6H_5)_3$, выход 75%, т. пл. 146—146,5° (из C_6H_{12}). Из фильтрата хроматографированием на Al_2O_3 выделяют, по-видимому, 1,1-дифенилсилилциклопентан, выход 1%, т. кип. 193—198/5 мм, $n^{20}D$ 1,5779, и VII, выход 0,65%. Ф. Величко

77720. Соединения включения органических силианов в мочевины. Рейделл, Хант (Occlusion of organosilanes by urea. Radell Jack, Hunt P. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 11, 2683—2685 (англ.)

Присутствие атома Si в углеводородной цепи не препятствует образованию соединений включения (CB) с мочевиной (I), хотя и оказывает дестабилизирующее влияние. Так уже гексан образует CB с I, тогда как $C_5H_{11}SiH_3$, ни $C_6H_{13}SiH_3$ не образует CB с I. Максимальный диаметр поперечного сечения плоской зигзагообразной молекулы для моноалкил- и диалкилсилианов 5,1 Å, для линейной углеводородной цепи 4,6 Å. Приводятся для исходных силианов, полученных восстановлением хлорсилианов $LiAlH_4$ в эфире, выход в %, т. кип. в °C/мм, $n^{20}D$, т-ра в °C: $C_5H_{11}SiH_3$, 4,2, 75—77/737, 1,3995, 26; $C_6H_{13}SiH_3$, 19, —, —, —; $C_{12}H_{25}SiH_3$ (II), 48, 71—80/6—7, 1,4380, 25; $C_{14}H_{29}SiH_3$ (III), 34, 156—164/7, 1,4440, 28; $(C_6H_{17})_2SiH_2$ (IV), 70, 160—164/6, 1,4441, 25; $(C_{10}H_{21})_2SiH_2$ (V), 25, —, 1,4449, 25, d_4^{25} 0,8000; $C_{14}H_{29}SiH_2(OCH_3)$ (VI), 2, —, 1, 4410, 25. CB с I можно использовать для отделения III от $C_{14}H_{29}SiH_2Cl$ (VII). CB получают сме-

панием силанов II—V, а также $(C_6H_5)_2SiH_2$ и $(C_6H_{11})_2SiH_2$, с р-ром I в CH_3OH (0,15 г I в 1 мл CH_3OH) и встряхиванием 2—3 мин. до образования кристаллов. СВ с I — белые кристаллич. в-ва с т-рой плавления I, разлагаются при встряхивании с водой. Приведены рентгеноструктурные данные СВ. Добавляют смесь 58 ммоль $LiAlH_4$ в 50 мл тетрагидрофурана по каплям к 58,3 ммоль $n-C_{14}H_{29}SiCl_3$, кипятят 3 часа, получена смесь III и VII с выходом 33,6%. 2,47 г смеси встряхивают с 4,5 г I в 30 мл CH_3OH , выделившиеся кристаллы промывают 10 мл эфира и разлагают водой, получено 0,30 г III. Из маточного р-ра выделено 0,30 г VI, после отделения VI выделено еще 0,75 г $C_{14}H_{29}SiH(OCH_3)_2$, n^{25}_D 1,4500. С. Иоффе

77721. Реакции хлорсиланов с формальдегидом. II. Реакция четыреххлористого кремния с формальдегидом над глиноземом. Фрост, Рохов (Reactions of chlorosilanes with formaldehyde. II. Reaction of silicon tetrachloride with formaldehyde over alumina. Frost Robert E., Rochow Eugene G.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 5, № 3, 207—212 (англ.)

При взаимодействии 5,13 г $SiCl_4$ с 3,4 г CH_2O над активированным Al_2O_3 (400°, 4,5 часа, время контакта 32 сек.) выделяется 1010 мл HCl , 55 мл CO_2 , 905 мл CH_3Cl и 30,8 мл CH_2Cl_2 ; получено непрореагировавшего $SiCl_4$ 1,495 г. Хлорсиланы в продуктах р-ции не обнаружены. По-видимому, промежуточно образуется $ClCH_2OSiCl_3$ (I). При пропускании 2,222 г I в токе N_2 над Al_2O_3 (200°, 8,5 часа, время контакта с Al_2O_3 52 сек.) выделено 62 мл HCl , 74 мл CH_3Cl , 73 мл CH_2Cl_2 , 0,84 г $SiCl_4$, 0,064 г $Cl_3SiOSiCl_3$ и 0,686 г $(Cl_2SiO)_n$. Для активирования Al_2O_3 нагревают его 3—4 часа при 650° и сохраняют над P_2O_5 . Обсуждается механизм р-ции; приводится описание установки. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 74095. Г. Моцарев

77722. Реакция диспропорционирования дифенилсилана в отсутствие катализатора. Гилман, Майлс (Disproportionation reactions of diphenylsilane in the absence of any added catalyst. Gilman Henry, Miles David H.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 2, 326—328 (англ.)

При нагревании 0,1 моля $(C_6H_5)_2SiH_2$ (I) и 0,1 моля фурана (II) в присутствии $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (III) (100°, 24 часа) выделены II (52%), I (8,2%), $C_6H_5SiH_3$ (IV) (55,5%), $(C_6H_5)_3SiH$ (V) (19,3%) и $(C_6H_5)_4Si$ (VI) (0,1%). При нагревании I в присутствии III (100°, 24 часа; 160°, 8 час.) выделены IV (73%) и VI (15,7%). Диспропорционирование I происходит в присутствии PtO_2 и Pt (230°, 13 час.), а также без катализатора. Нагревание I (230°, 13 час.) дает IV (28,2%), V (15,2%) и VI (8,1%). при нагревании I до 300° (3 часа) выделены IV (11,2%), V (11,8%), VI (0,1%) и I (45%).

Г. Моцарев
77723. 1,1-диэтокси-3-(трифенилстаннил)-пропин-2. Джонсон, Холум (1,1-diethoxy-3-triphenylstan-nyl)-2-pronyne. Johnson O. H., Holum I. R.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 5, 738—740 (англ.)

Описан синтез $(C_6H_5)_3SnC \equiv CCH(OC_2H_5)_2$ (I). К 2 молям акролеина прибавляют 2 моля Br_2 (0°, 5,5 часа), 2,2 моля $HC(OC_2H_5)_3$ (II) и 6 молей абс. спирта (0°), через 4 дня (холодильник) отгоняют непрореагировавший II, остаток $CH_2BrCHBrCH(OC_2H_5)_2$ добавляют в р-р 4,25 моля КОН в 1,9 л абс. спирта, через 1 час (20°) фильтр кипятят 6 час., отгоняют ~ 1 л спирта, остаток выливают в 3 л воды и экстрагируют $CHCl_3$ (1, 2 л) $CH \equiv CCH(OC_2H_5)_2$ (III), выход 45%, т. кип. 70—72°/70 мм, 82°/109 мм, n^{22}_D 1,4106. Р-р 75 ммоль III в равном объеме ацетона добавляют по каплям (45 мин.) к р-ру 80 ммоль $AgNO_3$ в разб. NH_4OH , отделяют $AgC \equiv CCH(OC_2H_5)_2$ (IV) (из абс. сп.), выход 76%. К р-ру 0,43 моля IV в 75 мл теплого ацетона прибавляют р-р 0,43 моля $(C_6H_5)_3SnBr$ (V) в 75 мл ацетона,

через 12 час. (20°) из фильтрата выделяют I, выход 16,3 г, т. пл. 58—60° (из петр. эф.). I в CCl_4 легко абсорбирует Br_2 ; в абс. спирте над Pd/C I абсорбирует 3 моля H_2 ; 2,4-динитрофенилгидразона не образует. Связь $Sn-C$ в I легко разрушается при действии разб. HCl или р-ра $KMnO_4$ в ацетоне с образованием соответственно $(C_6H_5)_3SnCl$ (VI) и $(C_6H_5)_3SnOH$. Попытки получить I взаимодействием $BrMgC \equiv CCH(OC_2H_5)_2$ с V или VI оказались безуспешными. Эфирный р-р C_2H_5MgBr (из 0,34 моля Mg) прибавляют к эфирному р-ру 0,34 моля III (0°), смесь кипятят 1 час, добавляют 0,34 моля VI, кипятят 1,5 часа, через ~ 12 час. (20°) из фильтрата выделен V, выход 59%, т. пл. 121—122° (из CCl_4). Аналогично при применении вместо VI $(C_6H_5)_3SnCl$ получен $(C_6H_5)_3SnBr$, выход 46%, т. кип. 105—110°/0,55 мм, n^{25}_D 1,4984. Г. Моцарев

77724. Синтез и свойства фенал-, 3,4-ксилил- и 4-изопропилфенилалкилсиланов. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Гу Чан-ли, Леонова Н. А., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 4, 731—734

Описано получение $(C_6H_5)_nSiR_{4-n}$ (Ia—д, здесь и далее $a R = CH_3$, $b R = C_2H_5$, в $R = C_3H_7$, $g R = C_4H_9$, $d R = \text{изо-}C_5H_{11}$), [3,4- $(CH_3)_2C_6H_3$] $_nSiR_{4-n}$ (IIa—r) и [4- $(CH_3)_2CHC_6H_4$] $_nSiR_{4-n}$ (IIIa—б) взаимодействием $RMgBr$ или RLi с R_nSiCl_{4-n} или $R_nSi(OC_2H_5)_{4-n}$. При нагревании C_6H_5MgBr (из 318 г C_6H_5Br) и 108 г $(CH_3)_3SiCl$ (18 час.) получен Ia ($n = 1$) (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °C/мм, n^{20}_D и d^{20}_4); 41,3, 65/20, 1,4908, 0,8722. Из C_2H_5MgBr (из 328 г C_2H_5Br) и 105 г $C_6H_5SiCl_3$ (15 час.) получен Ib ($n = 1$), 81,5, 93—94/5, 1,5003, 0,8915. Аналогично синтезированы Ic ($n = 1$), 68,5, 127—129/9, 1,4950, 0,8799; Id ($n = 1$), 50,7, 140—142/4, 1,4915, 0,8753; Ia ($n = 2$), 78,9, 113—115/4, 1,5628, 0,9898; Ib ($n = 2$), 49, 134—135/3, 1,5600, 0,9844. При нагревании C_6H_5Li (из 65 г C_6H_5Br) и 41 г $(C_3H_7)_2Si(OC_2H_5)_2$ (8 час.) получен Iv ($n = 2$), 35, 142—144/4, 1,5476, 0,9651. Аналогично получены Ir ($n = 2$), 54, 149—152/3, 1,5404, 0,9523, и Id ($n = 2$), 43, 180—182/5, 1,5338, 0,9404. При нагревании 3,4- $(CH_3)_2C_6H_3Li$ (из 76 г n -бром- o -ксилола) и 43,2 г $(CH_3)_3SiCl$ (8 час.) получен IIa ($n = 1$), 57,7, 73—75/6, 1,4998, 0,8754. Аналогично получен IIb ($n = 1$), 57, 145—147/6, 1,5020, 0,8829; IIc ($n = 1$), 46, 115—117/4, 1,5003, 0,8963; IId ($n = 1$), 33, 155—156/4, 1,4980, 0,8783; IIa ($n = 2$), 69, —, т. пл. 54,5—55,5°, —, —; IIb ($n = 2$), 68,5, 161—162/3, 1,5595, 0,9705; IIc ($n = 2$), 51, 187—188/4, 1,5352, 0,9533; IId ($n = 2$), 40, —, т. пл. 41—42°, —, —. Нагреванием 4- $(CH_3)_2CHC_6H_4Li$ (из 79,6 г 4-Br- $C_6H_4CH_3$) и 26 г $(CH_3)_2SiCl_2$ 8 час. получен IIIa, 61, 167—168/4, 1,5370, 0,9428. Аналогично получен IIId, 73,6, 173—174/3, 1,5410, 0,9474. Г. Моцарев

77725. Кремнийорганические соединения. XL. Синтез кремнийорганических соединений из хлороформа. Мюллер, Зейц (Über Silikone. XL. Die Synthese siliciumorganischer Verbindungen aus Chloroform. Müller Richard, Seitz Günther), Chem. Ber., 1958, 91, № 1, 22—27 (нем.)

Взаимодействием $CHCl_3$ с Si получены $(RCl_2Si)CHR'$ ($SiCl_3$) (I $R = Cl$, $R' = H$; II $R = R' = H$; III $R = Cl$, $R' = SiCl_3$; IV $R = H$, $R' = SiCl_3$; V $R = H$, $R' = SiHCl_2$), а также 2 олигомера с т. кип. 150,6—151,5°/10 мм, т. пл. 86,6—88°, и с т. кип. 171,5—172,2°/10 мм. Из I получены $CH_2Si(OC_2H_5)_3$ (VI), $CH_2Si(CH_3)_3$ (VII) и $SiCl_3Si(OC_2H_5)_3$ (VIII), а из III получены $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ (IX), $CH_3Si(OC_2H_5)_2$ (X), $CH_3Si(CH_3)_3$ (XI) и CCl_3SiCl_3 (XII). Через смесь 400 г Si, содержащего 6% Fe, 2,5% Al, 0,6% Ca и 2% SiO_2 , и 45 г медного катализатора, приготовленного выщелачиванием $CuSi$ -сплава, пропускают при 300° 1700 г $CHCl_3$ (пар) со скоростью 16 мл жидкости в час; выделены следующие в-ва (перечислены т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C): I, 183—184/750, 63,2—64,5/10, —; II, 50,3—50,6/10, —; III, 264,4—

264,8/751, 124—126/10, 65,5; IV, 108,6—110,5/10, —; V, 100—102/10, —. К I или III в петр. эфире прибавляют по каплям соответствующий спирт; после нагревания (4 часа, 60—80°) выделены следующие в-ва (перечислены выход в %, т. кип. в °C/мм, n_D^{20} , d_4^{20}): VI, 84, 113—114/3,5, 1,4079, 0,973; IX, 40, 268/746 (разл.), 145,5—146,5/10, 124—125/5, 1,4210, 1,144; X, 50, 284/746 (разл.), 166,4—166,5/10, 144,5/4, 1,4175, —. К р-ру I или III в эфире прибавляют избыток CH_3MgBr ; после кипячения 15 и 36 час. остаток после отгонки эфира нагревают соответственно до 100 и 200°; получены метилсиланы (обозначения те же): VII, 65, 133/752, 1,4172, 0,752; XI, 67, 219,1—219,3/753, 93—95/13,5, 1,4630, 0,8357. В процессе хлорирования при УФ-облучении 35 час. и т-ре до 240° выделены в-ва (обозначения те же): VIII, 85, 96,2—96,5/10,5, —, —; XII, 95, 290,6—291,6/758, т. пл. 202°, —, —. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 78413.

А. Берлин
77726. Кремнеалкилирование ароматических соединений дихлоралкилсиланхлоридами. Чернышев Е. А., Долгая М. Е., Егоров Ю. П., Семенов Л. В., Петров А. Д., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 613—616

Изучено взаимодействие RSiCl_3 (Ia—r) (а R = CHCl_2 , б R = CH_2CCl_2 , в R = CHCl_2CH_2 , г R = CH_2ClCHCl) и $\text{CHCl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ (II) с C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и толуолом в присутствии AlCl_3 . Смесь 130 г Ia, 224 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и 10 г AlCl_3 кипятят 64 часа, добавляют 20 г POCl_3 (для удаления AlCl_3 в виде $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$) и после обычной обработки получают $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CHSiCl}_3$ (здесь и далее для полученных в-в приведены выход в %, т. кип. в °C/мм, n_D^{20} , d_4^{20}): 31,2, 197—198/8, 1,5945, 1,4343. Аналогично из II (40—50 час.) получены $\text{Ar}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ (IIIa—в) (а Ar = C_6H_5 , б Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, в Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$): IIIa, 5,6, 134—135/3, 1,5735, 1,1917; IIIб, 42,3, 196—197/4,5, 1,5908, 1,3383; IIIв, 4,1, 159—163/4, 1,5639, 1,1392. К 40 г C_6H_6 и 3 г AlCl_3 медленно прибавляют смесь 46,4 г Ib и 38 г C_6H_6 , нагревают 10 час. при 70—80°, добавляют 6 г POCl_3 и 20 мл изооктана и выделяют обычным путем $\text{CH}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_3$, 38, 173/15, 1,5845, 1,3111. Аналогично из Ib и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (12 час.) и толуола (40 час.) получены $\text{CH}_3\text{CHArSiCl}_3$ (IVa—б) и $\text{CH}_3\text{C}(\text{Ar})_2\text{SiCl}_3$ (Va—б) (а Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$; б Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$): IVa, 8,7, 126—128/3, 1,5392, 1,3528; IVб, 41, 96—98/3, 1,5222, 1,2271; Va, 40, 226—227/5, 1,5985, 1,4125; Vб, 5,2, 156—160/3, 1,5760, 1,2221. Из Iv выделены $(\text{Ar})_2\text{CHCH}_2\text{SiCl}_3$ (VIa—в) (а Ar = C_6H_5 , б Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, в Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$): VIa, 15, 168—169/6,5, т. пл. 67—68° (из бзл.), —, —; VIб, 25,8, 198—200/6, 1,5830, 1,3954; VIв, 3,1, 173—174/5, т. пл. 53—54° (из бзл.), —, —. При нагревании смеси 35 г Ig, 78 г C_6H_6 и 0,3 Al (85°, 3,5 часа, 80—90°, 10 час.) после обычной обработки получают $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ (VII) и $\text{ArCH}_2\text{CH}(\text{Ar})\text{SiCl}_3$ (VIII): VII (Ar = C_6H_5), 4,2, 98—99/5, 1,5180, 1,2394, и VIII (Ar = C_6H_5), 9,5, 162—163/5, т. пл. 60—61° (из бзл.), —, —. Аналогично синтезированы VII (Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 4,9, 122/5, 1,5312, 1,3459; VII (Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$) (VIIa), 19,6, 113—114,5/7, 1,5178, 1,2125; VIII (Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 27,4, 207—208/5, 1,5833, 1,3971; VIII (Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 5,6, 173,5—175/7, 1,5590, 1,2061. VIIa побочно образуется при взаимодействии Iv и толуола, выход 10,7%. С целью установления строения некоторые полученные в-ва метилированы CH_3MgCl и сняты УФ-спектры продуктов метилирования. Из IVб получен $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 70, 88—89/6, 1,4955, 0,8756; из VIIa получен $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 73, 222—224/745, 1,4882, 0,8640.

Г. Моцарев
77727. Получение и донорные свойства некоторых силиламинов. Эбсуэрт, Эмелеус (The preparation and donor properties of some silylamines. Ebsworth E. A. V., Emeléus H. J.), J. Chem. Soc., 1958, June, 2150—2156 (англ.)

Синтезированы $(\text{CH}_3\text{SiH}_2)_3\text{N}$ (I) из $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$ (II) и NH_3 , $\text{CH}_3\text{N}(\text{SiH}_2\text{CH}_3)_2$ (III) из II и CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NSiH}_2\text{CH}_3$ (IV) из $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{J}$ (V) и $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$. Изучены электронодонорные свойства N в этих в-вах, а также в $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ (VI), по отношению к $(\text{CH}_3)_3\text{B}$, CH_3I , V, BF_3 , HCl , HJ . В некоторых случаях получены до-вольно устойчивые аддукты. Получены продукты присоединения (1:1) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (VII) к $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{F}$ (VIII), II, $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Br}$ (IX) и V. 1 г V пропускают через трубку с 30 г HgCl_2 , выход II 90%, т. пл. —135°. 1,5 г V пропускают над 40 г AgBr , выход IX 93%, т. кип. 34 ± 0,5° [экстраполяция (Э)], т. пл. —119°. Из 0,593 г II и 0,163 г NH_3 (—20°) выход I 65—70%, т. кип. 108,6 ± 0,2° (Э), т. пл. —107°. Из I действием сухого HCl при —78° получают аддукт, который разлагается на II и NH_4Cl . При —78° I и BCl_3 образуют твердый аддукт, разлагающийся при нагревании. Из 0,132 г BF_3 и 0,146 г I (13 час., —78°) получены VIII, выход 95%, и $(\text{CH}_3\text{SiH}_2)_2\text{N} \cdot \text{BF}_3$, выход 80%, устойчив в стекле при —20°. Из 0,370 г CH_3NH_2 и 0,790 г II получают III, выход 65%, т. кип. 80,1 ± 0,2° (Э), т. пл. —115°. Действием HCl на III при —78° получен твердый аддукт, который разлагается на II и $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. Из 0,345 г $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ и 0,730 г V при —20° получен IV, выход 90%, т. кип. 45,3 ± 0,2° (Э). При действии на IV HCl (—78°) образуются II и $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$. IV и $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ в эквимольных кол-вах образуют аддукт с т. пл. —35°. Из CH_3I и IV получен устойчивый аддукт состава 0,91:1. Из IV и V получен аддукт состава 0,97:1, слегка разлагающийся при —20°. Из IV и BF_3 получен кристаллич. аддукт, разлагающийся на VIII и $(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_2$. При действии HCl (—78°) на VI образуется твердый аддукт, который разлагается на $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$. Действием HJ на VI получен $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$. VI с CH_3I или с V образует устойчивые аддукты (1:1). С BF_3 VI образует аддукт, разлагающийся при 100° на $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_2$. Из VII и II, V, VIII, IX получены аддукты соответственно при —46°, —50°, —96,0°. Давление диссоциации аддуктов при 5—45° в координатах $\lg_{10} p(\text{мм})$ и $10^4/T$ (°K^{—1}) изменяется приблизительно линейно.

С. Иоффе
77728. Синтез n-триалкилсил- и n-триалкилсил-алкилтиролов. Петров А. Д., Чернышев Е. А., Толстикова Н. Г., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 5, 957—959

$\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_4\text{CR}'=\text{CH}_2$ (I) получены по схеме: $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr} \rightarrow \text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_4\text{CR}'(\text{OH})\text{CH}_3$ (II) \rightarrow I. К смеси 2,59 моля $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, 5 г стружек Fe при перемешивании добавляли 2,66 моля Br_2 (10 час., 10—20°) и нагревают смесь 20 мин. при 70°. HBr (газ) удаляют током N_2 и выделяют $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ (III), выход 61,7%, т. кип. 135°/12,5 мм, n_D^{20} 1,5600, d_4^{20} 1,6008. Аналогично получен $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ (IV), выход 55%, т. кип. 141°/7 мм, n_D^{20} 1,5481, d_4^{20} 1,5390. Положение Br в III и IV доказано ИК-спектрами. Из III и IV с $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ получают $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, выходы 75 и 80,5%, т. кип. 140,5—141°/5 мм и 149°/4,5 мм, n_D^{20} 1,5324 и 1,5248, d_4^{20} 1,1560 и 1,1420 соответственно. К $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ (из 0,91 моля $n\text{-(CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Br}$) добавляют 1,8 моля CH_3CHO при 5—10°, размешивают 3 часа (20°) и кипятят 3 часа. Другие II получены аналогично. Дегидратацию II проводят в каталитич. печи при 330—340° при 160—170 мм. Для II перечисляются R, R', n, выход в %, т. кип. в °C/мм, n_D^{20} , d_4^{20} : CH_3 , H, O, 47,1, 91—92/2, 1,5148, 0,9611; CH_3 , CH_3 , O, 46, 115—116/8, 1,5130, 0,9552; C_2H_5 , H, O, 57,6, 136—137,5, 1,5195, 0,9624; C_2H_5 , CH_3 , O, 34,8, 138—138,5/6, 1,5213, 0,9374; C_2H_5 , H, 1, 13, 137—138,5/4, 1,5291, 0,9544; C_2H_5 , H, 2, 13, 185—187/6,5, 1,5172, 0,9533; то же для I: CH_3 , H, O, 38,9, 101—101,5/20, 1,5221, 0,8979; CH_3 , CH_3 , O, 52,3, 110—111/20, 1,5188, 0,8828; C_2H_5 , H, O, 40,4,

107—107,5/3, 1,5295, 0,9203; C_2H_5 , CH_3 , O, 32,5, 132—133/7,5, 1,5218, 0,9070; C_2H_5 , H, 1, 51,6, 126—127/3,5, 1,5237, 0,9256. В. Гиляров

77729. Синтез и свойства тетракис-(трибензилсилокси)-силана и тетракис-(трибензилсилокси)-метана. Чугунов В. С., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 336—339

Описано получение $(R_3SiO)_4Si$ (Ia) (здесь и далее $R = C_6H_5CH_2$) и $(R_3SiO)_4C$ (Ib). К R_3SiONa (II) (из 32 г R_3SiOH (III), 3 г металлич. Na и 300 мл C_6H_6) добавляют 4,2 г $SiCl_4$ в 50 мл C_6H_6 (5—7°), кипятят 4 часа и после обычной обработки выделяют Ia, выход 75,4%, т. пл. 204—205° (из бзл.). Аналогично добавлением к охлажд. до 0° р-ру II (из 16 г III, 2 г Na и 200 мл C_6H_6) 4 г $SiBr_4$ в 100 мл C_6H_6 и последующим кипячением 8 час. получен Ib, выход 42%, т. пл. 217—218° (из бзл.). Приведены ИК-спектры Ia и Ib. Связь $Si-O-C$ в $(Ar_3SiO)_3CBr$ (IV) (здесь и далее $Ar = C_6H_5$) менее устойчива к щелочи, чем связь $Si-O-Si$ в $(Ar_3SiO)_3SiX$ (X — атом галогена). К охлажд. до 0° р-ру Ar_3SiONa (из 27,6 г Ar_3SiOH (V), 3 г Na и 300 мл C_6H_6) прибавляют 4 г $SiBr_4$ в 50 мл C_6H_6 , кипятят 8 час. и после обычной обработки выделяют IV, выход 30,2%, т. пл. 231—232° (из бзл.). Смесь 1,84 г IV, 50 мл диоксана и 5 мл 2 н. NaOH кипятят 2 часа и добавляют 50 мл воды, получено 1,32 г V.

Г. Моцарев
77730. Расщепление симметричных моносилоксанов. Валад (Scission de monosiloxanes symétriques. Valade Jacques), С. г. Acad. sci., 1958, 246, № 6, 952—954 (франц.)

Действием $(CH_3CO)_2O$ (I) или $(C_6H_5CO)_2O$ (II) на $(R_3Si)_2O$ (IIIa, б) (здесь и далее $a R = CH_3$, б $R = C_6H_5$) в присутствии $ZnCl_2$ получены $R_3SiOCOC_2H_5$ (IV) или $R_3SiOCOC_6H_5$ (V) соответственно. Без $ZnCl_2$ р-ция не идет. $[(C_6H_5)_3Si]_2O$ этим методом не расщепляется. Малейновый и янтарный ангидриды в описанных условиях не реагируют с III. Смешивают на холоду 0,2 моля IIIa, 0,2 моля I и 0,04 моля $ZnCl_2$, кипятят при перемешивании 2 часа, выход IVa 90%, т. кип. 107,5°, n_D^{20} 1,3870, d_4^{20} 0,8817. Аналогично синтезирован IVб, т. кип. 168°, n_D^{20} 1,4195, d_4^{20} 0,8881. Из продуктов р-ции IIIa с II наряду с Va выделен $(CH_3)_3SiCl$ (VI), выход 2—3%. VI образуется также при продолжительном кипячении Va с $ZnCl_2$.

Ф. Величко
77731. Органические соединения олова. Кастель, Гра (Les composés organiques de l'étain. Castel P., Gras G.), Trav. Soc. pharm. Montpellier, 1957, 17, № 4, 197—205 (франц.)

Обзор методов получения, свойств, номенклатуры, применения, токсичности Sn-органич. соединений и использования их в качестве фунгицидов и противоглистных средств. Библи. 36 назв. Ф. Величко

77732. Поведение триэтил- и диэтилфосфита, гипофосфита калия и триэтилфосфата в жидком аммиаке. Шмиц-Дю-Мон, Рекхард (Über das Verhalten von Triäthyl- und Diäthylphosphit, Kaliumhypophosphit und Triäthylphosphat in flüssigem Ammoniak. Schmitz-Dumont O., Reckhard Helmut), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 294, № 1-2, 107—112 (нем.)

$(C_2H_5O)_3P$ (I) в жидком NH_3 (II) при —70° не растворяется, при —40° образует гомогенный р-р без взаимодействия. I с KNH_2 в II (1:1) при —40° после удаления NH_3 дает C_2H_5OK и вязкое масло, для которого предложено строение $(C_2H_5O)_2PNH_2$ (III). Образование III предполагается через комплекс $(C_2H_5O)_3P \cdot (NH_2)K$. $(C_2H_5O)_3P(O)H$ (IV) с KNH_2 в II после удаления NH_3 дает K-соль IV. При определении электропроводности (Monosson A. M., Pleskow W. A., Z. Physik. Chem., 1931, 156, 176) при t-ре от —60 до —59° IV оказался слабым электролитом, K-соль IV в II оказа-

лась более сильным, но слабее KNO_3 . KNH_2PO_2 с KNH_2 в II (1:2) дает K_2HPO_2 . $(C_2H_5O)_3PO$ с KNH_2 в II образует KOPO (OC_2H_5)₂. В. Гиляров

77733. Об йодистых производных метилфосфина. Гинсбург В. А., Привезенцева Н. Ф., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 736—739

При р-ции CH_3POCl_2 (I) с HJ (газ) образуется CH_3PJ_4 (II), который при гидролизе дает $CH_3P(O)(OH)_2$ (III), с C_2H_5ONa дает $CH_3P(O)(OC_2H_5)_2$ (IV), при восстановлении желтым P получают CH_3PJ_2 (V). Из CH_3PCL_2 (VI) и HJ (газ) получают $CH_3PJ_2 \cdot HJ$ (VII), который образуется также при р-ции V с HJ (газ). Восстановление PJ_3 желтым P дает P_2J_4 . В р-р 20 г I в 50 мл $CHCl_3$ при ~20° пропускают HJ -газ, через 12 час. отделяют кристаллы II, выход 97%, т. пл. 156°. При гидролизе 5 г II получают 0,7 г III. К взвеси 10 г C_2H_5ONa в 50 мл C_6H_6 прибавляют 20 г II и выделяют в токе N_2 IV, выход 35%. В р-р 11,5 г VI в 40 мл $CHCl_3$ при ~20° пропускают HJ (газ), выход VII 75%, т. пл. 85—87°, кристаллы напоминают по внешнему виду J_2 . К р-ру 0,6 г желтого P в 15 мл CS_2 при ~20° прибавляют 10,7 г II. P_2J_4 отделяют и из р-ра выделяют V, т. кип. 68—70°/2 мм.

В. Гиляров
77734. Действие пятихлористого фосфора на винил-ацетилен и изопропенилацетилен. Вовси Б. А., Шаранин Ю. А., Петров А. А., Маслий Л. К., Яковлева Т. В., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 335—338

При р-ции PCl_5 с $CH_2=CHC\equiv CH$ (I) и $CH_2=C(CH_3)C\equiv CH$ (II) образуются после обработки SO_2 продукты присоединения по ацетиленовой связи — хлорангидриды дихлорбутadiен-1,3-илфосфиновой к-ты (III) и метил-III (IV) (положение атомов Cl в цепи не установлено). Из III получен диметилловый эфир (V). Приведены кривые ИК-спектров III и IV. Через взвесь 1 моля PCl_5 в 250 мл CCl_4 или C_6H_6 пропускают 0,5 моля I при 16°, далее при 0° пропускают SO_2 , выделены продукты хлорирования I и III, т. кип. 106°/ ~1 мм, 153—154/10 мм, n_D^{20} 1,5400 d_4^{20} 1,5673. К III добавляют CH_3OH и затем 10%-ный р-р KOH в CH_3OH . Выход V 56%, т. кип. 122—123°/ ~1 мм, n_D^{20} 1,4940 d_4^{20} 1,3470. При применении C_6H_5N выход V 71,5%. V легко полимеризуется. Из 1 моля PCl_5 и 0,5 моля II при 22° (30 мин.) получено 28,7 г IV и 23,5 г продуктов хлорирования; IV, т. кип. 133°/ ~1 мм, n_D^{20} 1,5405, d_4^{20} 1,4975.

В. Гиляров
77735. Теломеризация метакриловой кислоты с триалкилфосфитами. Кухтин В. А., Камай Гильм., Синченко Л. А., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 3, 505—508

В продолжение исследования р-ции $(C_2H_5O)_3P$ (I) с $CH_2=C(CH_3)COOH$ (II) (РЖХим, 1957, 23086, 57562) показано, что из очищ. I и II при ~20° и нагревании образуются теломеры. Наилучший катализатор — $(C_6H_5COO)_2$ (III). При увеличении конц-ии II или III возрастает мол. вес. теломера. Предложен механизм р-ции с промежуточным образованием $(C_2H_5)_3P+CH_2-C(CH_3)C(O)O-$. Смесь эквимольных кол-в I и II после исчезновения запаха I энергично реагирует с II в присутствии III. Приводятся соотношения I и II в молях, катализатор, кол-во катализатора в %, выход теломера в %, мол. вес. (средний): 1:2, CH_3ONa , 0,2, 26,8, 558; 1:2, $(C_2H_5)_3N$, 0,4, 25,2 582; 1:1, III, 0,01, 47,3, 504; 1:5, III, 0,01, 44,4, 752; 1:10, III, 0,01, 30,2, 1410; 1:5, III, 0,001, 14,3, 515; 1:5, III, 0,1, 89,2, 2109; при $(C_2H_5O)_3P$ и II: 1:5, III, 0,2, 34,5, 930.

В. Гиляров
77736. Улучшенные методы синтеза фенилди-хлорфосфина и дихлорангидрида фенилфосфиновой кислоты. Гефтер Е. Л., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 5, 1338—1340

Описаны препаративные методы получения $C_6H_5PCl_2$

(I) и $C_6H_5POCl_2$ (II). Смесь C_6H_5 , PCl_3 и $AlCl_3$ (1:3:1) кипятят 3 часа при энергичном перемешивании, избыток PCl_3 отгоняют при 50—55°/30—40 мм и добавляют C_6H_5N ($AlCl_3:C_6H_5N=1:1$), поддерживая т-ру 40—50° наружным охлаждением. I отгоняют при 90—155° (т-ра бани)/2,3 мм, выход I 90%. Для получения II пропускают Cl_2 над р-ром 1720 г в I в 1,4 л CCl_4 (10—12°, 8 час.) и затем через смесь пропускают SO_2 при 5—15°, выход II 90%, т. кип. 83—84°/1 мм.

В. Гиляров

77737. Диалкиламиды триароксифосфазосерных кислот в ароматические эфиры N,N-диалкисульфамид-N'-фосфорных кислот. Кирсанов А. В., Некрасова З. Д., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 12, 3241—3248

Реакцией $R_2NSO_2N=PCl_3$ (Ia—б, здесь и далее а R = CH_3 , б R = C_2H_5) с $AgONa$ получены $R_2NSO_2N=P(OAr)_3$ (IIa—б). Омылением II получены $R_2NSO_2NHPO(OAr)_2$ (IIIa—б). Перечисляются полученные в-ва, Ag, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель: IIa, C_6H_5 , 91, 88—90, сп.; IIб, C_6H_5 , 94,6, —, —, маслянистая жидкость; IIa, C_6H_4Cl-n , ~100, 119—120, CCl_4 ; IIб, C_6H_4Cl-n , 97, 113—115, петр. эф.; IIa, C_6H_4Cl-o , 55,2, 69—70, петр. эф.; IIб, C_6H_4Cl-o , 69,2, 40—42, переосаждение петр. эф. из р-ра в бзл.; IIa, $C_6H_3NO_2-n$, 93,5, 144—146, бзл.; IIб, $C_6H_3NO_2-n$, 92,3, 148—150, бзл.; IIa, $C_6H_4NO_2-o$, 99,1, 141—142, бзл.; IIб, $C_6H_4NO_2-o$, 90, 115—117, петр. эф.-бзл. (1:5); II, $C_{10}H_7-a$, 70, 123—124, CCl_4 ; IIб, $C_{10}H_7-a$, 77, 110—111, сп.; IIa, C_6H_5 , 94,1, 143—144, бзл.; IIб, C_6H_5 , 91, 122—123, петр. эф.; IIa, C_6H_4Cl-n , 75, 167—168, CCl_4 ; IIб, C_6H_4Cl-n , 63, 110—112, петр. эфир; IIa, C_6H_4Cl-o , 86, 137—139, бензол; IIб, C_6H_4Cl-o , 83,7, 110—111, петр. эф.; IIa, $C_6H_4NO_2-n$, 97,5, 197—198, сп.; IIб, $C_6H_4NO_2-n$, 94,4, 148—150, сп.; IIa, $C_6H_4NO_2-o$, 95,4, 163—164, сп.; IIб, $C_6H_4NO_2-o$, 97, 142—143, сп.; IIa, $C_{10}H_7-a$, 92,1, 190—191, сп.; IIб, $C_{10}H_7-a$, 94,3, 171—172, бзл. К суспензии 0,06 моля C_6H_5ONa в 50 мл C_6H_6 при перемешивании приливают р-р 0,02 моля I в 50 мл C_6H_6 , кипятят 30 мин., остаток после удаления р-рителя растирают с 0,5 н. NaOH. II ($Ag=C_6H_4Cl-o$) получены в эфирном р-ре. Смесь 2 ммоль II, 15 мл спирта и 4 мл 1 н. NaOH кипятят 1 час, III выделяют подкислением 2,5 мл 2 н. HCl. III получены также прибавлением 0,06 моля $AgONa$ к р-ру 0,02 моля $R_2NSO_2NHPOCl_2$ и кипячением смеси 15—20 мин. Перечисляются в-ва, Ag, выход в %: IIa, C_6H_5 , 99,7; IIб, C_6H_5 , 89,8; IIa, C_6H_4Cl-n , 75; IIб, C_6H_4Cl-n , 73,5. II устойчивы к действию горячей воды, при кипячении со спиртом превращаются в III.

В. Гиляров

77738. Диэфиры ароматических ациламидофосфорных кислот. Кирсанов А. В., Макитра Р. Г., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 35—40

$RC_6H_4CONHPO(OR')_2$ (I) получены из $RC_6H_4CONHPOCl_2$ (II) и $R'ONa$ или гидролизом $RC_6H_4CON=P(OR')_3$ (не выделялись в чистом виде). В типовом опыте к р-ру 0,03 моля CH_3ONa в 15 мл CH_3OH добавляют 0,01 моля II (R = H) при охлаждении, кипятят 15 мин., удаляют CH_3OH , в вакууме, остаток растворяют в воде и I выделяют подкислением HCl (к-той). Выход I (R = H, R' = CH_3) 87, т. пл. 116—118° (из бзл.-петр. эф. (1:1) или 20%-ного сп.). Другие I получены в диоксане (перечисляются R, R', выход в %, т. пл. в °C): H, $n-CH_3C_6H_4$, 26, 146—147; H, $n-ClC_6H_4$, 28,5, 131—133; H, $n-NO_2C_6H_4$, —, 151—152. В типовом опыте к тщательно высушенному и тонко измельченному C_6H_5ONa (0,01 моля) сразу добавляют 0,033 моля $C_6H_5CON=P(OR')_3$ (III) в 80 мл C_6H_6 , смесь кипятят при размешивании 15 мин., добавляют 25 мл воды и кипятят 5 мин., выход I (R = H, R' = C_6H_5) 65,1%, т. пл. 147—149° (из петр. эф.-бзл.). Аналогично получены следующие I (те же показатели): H, $n-CH_3C_6H_4$, 52,4,

—; H, $\alpha-C_{10}H_7$, 55,6, 195—196 (из бзл.); H, $n-ClC_6H_4$, 75,6 —; $n-Cl$, C_6H_5 , 34,4 (р-ция проводилась в эфире), 142—143, (из сп.); $n-Cl$, $n-CH_3C_6H_4$, 31,3, 139—140; $n-Cl$, $n-ClC_6H_4$, 74, 155—156; $n-NO_2$, C_6H_5 , 89,1, 151—152; $n-NO_2$, $n-CH_3C_6H_4$, 54,6, 165—167; $n-NO_2$, $n-ClC_6H_4$, 79,5, 175—176; H, $o-NO_2C_6H_4$, 90,7, 154—155; H, $n-NO_2C_6H_4$, 66, —; $n-Cl$, $o-NO_2C_6H_4$, 62, 179—180; $n-Cl$, $n-NO_2C_6H_4$, 57,8, 167—168; $n-NO_2$, $o-NO_2C_6H_4$, 84,6, 178—179; $n-NO_2$, $n-NO_2C_6H_4$, 81,7, 179—180. К р-ру 0,1 моля CH_3ONa в 30 мл CH_3OH при охлаждении добавляют 0,025 моля III, удаляют CH_3OH , остаток растворяют в воде, подкисляют HCl (к-той) и выделяют I (R = H, R' = CH_3). Аналогично получены I (R = $n-Cl$, R' = CH_3) и I (R = $n-NO_2$, R' = CH_3), выходы 90,9 и 87,3%, т. пл. 125—126° (из 10%-ного сп.) и 153—154 (из 50%-ного сп.) соответственно.

В. Гиляров

77739. Эфиры аминофенилсульфонамидофосфорных кислот. Кирсанов А. В., Фещенко Н. Г., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 1049—1052

При гидрировании $NO_2C_6H_4SO_2NHPO(OR)_2$ в спирте с Pt (из PtO_2) при избыточном давлении H_2 100 мм количественно образуются $NH_2C_6H_4SO_2NHPO(OR)_2$ (I). Перечисляются положение NH_2 -группы, R, для I т. пл. в °C, р-ритель, выход бензоильных производных в %, т. пл. в °C, р-ритель; орто, CH_3 , 124—127, сп., 71, 151—152, бзл.; мета, CH_3 , 192—194, вода, 73, 171—173, сп.; пара, CH_3 , 146—148, сп., 81, 222—224, сп.; орто, C_6H_5 , 166—168, сп., 80, 142—144, вода; мета, C_6H_5 , 232—234, 50%-ный сп., 79, 206—208, сп.; пара, C_6H_5 , 225—226, сп., 86,2, 219—221, сп.

В. Гиляров

77740. Триароксифосфазосульфоналкилы и ароматические эфиры алкилсульфонамидофосфорных кислот. Кирсанов А. В., Егорова Н. Л., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 1052—1055

Описано получение $RSO_2N=P(OC_6H_4R'-n)_3$ (I) и $RSO_2NHP(O)(OC_6H_4R'-n)_2$ (II). Перечисляются для I R, R', выход в %, т. пл. в °C, р-ритель: CH_3 , H, 86,2, 90—92, бзл.; C_2H_5 , H, 83,9, 100—101, бзл.; $изо-C_3H_7$, H, 81,2, 66—68, петр. эф.; $n-C_4H_9$, H, 85,4, —, жидкость, $d_4^{20} \sim 1,2$; $C_6H_5CH_2$, H, 86,5, 89—90, бзл.; C_2H_5 , Cl, 74, 70—72, бзл.; $C_6H_5CH_2$, Cl, 75,5, 132—133, сп.; C_2H_5 , NO_2 , 65,2, 108—110, бзл.; для II: CH_3 , H, 43,3, 96—98, CCl_4 ; C_2H_5 , H, 77,2, 117—119, CCl_4 ; $изо-C_3H_7$, H, 86,3, 140—142, CCl_4 ; $n-C_4H_9$, H, 76,7, 109—110, CCl_4 ; $C_6H_5CH_2$, H, 89,3, 147—148, вода; CH_3 , Cl (IIa), 72,3, 58—60, эф.; C_2H_5 , Cl, 90, 133—135, вода; $C_6H_5CH_2$, Cl (IIб), 73,8, 149—151, вода; C_2H_5 , NO_2 (IIв), 78,9, 166—167, сп. К 0,03 моля $n-R'C_6H_4ONa$, смоченному C_6H_6 , добавляют 0,01 моля $RSO_2N=P(OR')_3$ в 20 мл C_6H_6 и нагревают 30 мин., C_6H_6 удаляют в вакууме, к остатку добавляют 80—100 мл воды. Для получения II 0,01 моля I, 100 мл спирта и 40 мл 1 н. NaOH кипятят 1 час. IIв получают кипячением 3 ммоль I в 30 мл спирта. IIa и IIб получают добавлением 0,03 моля $n-ClC_6H_4ONa$ к р-ру 0,01 моля $RSO_2NHP(O)Cl_2$ в 100 мл C_6H_6 .

В. Гиляров

77741. Диметилвые эфиры арилеульфон-N-метил-амидофосфорных кислот. Шевченко В. И., Деркач Г. И., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 1085—1087

Для изучения возможной таутомерии $ArSO_2NHP(O)(OR)_2 \rightleftharpoons ArSO_2N=P(OR)_2(OH)$ получены $ArSO_2N(CH_3)_2PO(OR)_2$ (I) р-цией $ArSO_2NagPO(OR)_2$ (II) с CH_3J . Провести р-ции CH_3J или $(CH_3O)_2SO_2$ с $ArSO_2NNaPO(OR)_2$ (III) не удалось. Полученные I по свойствам отличаются от изомерных $ArSO_2N=P(OR)_2(OH)$. К р-ру 0,01 моля III в 10—20 мл воды (искусств. освещение) прибавляют эквимолярное кол-во $AgNO_3$, через 12 час. выделяют II. Перечисляются для II Ag, выход в %, т. пл. в °C: $\alpha-C_{10}H_7$, 87,9, 155—157 (из сп.); $\beta-C_{10}H_7$, 99,1, 159—160 (из воды); $o-CH_3C_6H_4$, 87,5, 182—183. 0,02 моля II и 20 мл CH_3J кипятят 5—6 час., выделяют I (перечисляются Ag, выход в %, т. пл. в °C): $\alpha-C_{10}H_7$ (Ia), 95,2, 91, (из CCl_4); $\beta-C_{10}H_7$, 67, 82 (из петр. эф.);

$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 78,5, масло, 0,822 г Ia, 10 мл спирта и 10 мл 2 н. HCl кипятят 20 час., выход $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{NHCH}_3$ 63,3%.

В. Гиляров
77742. Химия «богатых энергией фосфатов». I. Получение енолфосфатов и ацилфосфатов. Крамер, Гертнер (Zur Chemie der «energiereichen Phosphate», I. Darstellung von Enolphosphaten und Acylphosphaten. Cramer Friedrich, Gärtner Klaus-Günther), Chem. Ber., 1958, 91, № 4, 704—712 (нем.)

При изучении химии «богатых энергией фосфатов», являющихся «кладовыми» хим. энергии, показано, что $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OC}(\text{OC}_2\text{H}_5)=\text{CCl}_2$ (I) и $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OC}(\text{OC}_2\text{H}_5)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ (II) с RCOOH дают $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OOCR}$ (III). 18,8 г $\text{CH}_2\text{BrCOCOOC}_2\text{H}_5$ в C_6H_6 добавляют к 16 г охлажд. р-ра $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ в C_6H_6 , выход $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)=\text{CH}_2$ (IV) 74%, т. кип. $92-93^\circ/0,05$ мм, n_D^{25} 1,4322. 6,2 г $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ в эфире добавляют к 9 г $\text{CHBr}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ в эфире при охлаждении, выход II 82%, т. кип. $124-126^\circ/0,05$ мм, n_D^{25} 1,4513. Смесь 6 г I и 1,3 г CH_3COOH в 7 мл C_6H_6 кипятят 9 час., добавляют 3,85 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, через 12 час. ($\sim 20^\circ$) выделяют ацетанилид, выход 56%. 6 г I и 2,5 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в 5 мл $\text{CHON}(\text{CH}_3)_2$ нагревают 16 час. при 100° и добавляют 3,7 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, выход бензанилида 37%. Смесь 6 г I и 5,14 г $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{POOH}$ в 12 мл C_6H_6 кипятят 2,5 часа и добавляют 3,9 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, выход $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5$ (V) 42%. 19 г I и 10 г $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{POOH}$ (VI) в 20 мл C_6H_6 кипятят 8 час., выход $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})_2\text{O}]$ (VII) 30%. Для получения III смесь II и RCOOH нагревают ~ 12 час. при 37° , р-цию с $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ проводят в эфире. Перечисляются для III R, выход в %, т. кип. в $^\circ\text{C}/\text{мм}$, n_D^{25} , выход RCONHC₆H₅ в %: CH₃, 38, 70/0,2, 1,4115, 90; C₂H₅, 63, 68/0,05, 1,4140, 88; C₃H₇, 64, 76-77/0,03, 1,4172, 92; C₄H₉, 66, 79/0,05, 1,4186, 89; C₅H₁₁, 66,5, 82-84/0,01, 1,4202, 90,5; C₆H₅, 55, 110-111/0,01, 1,4922, —; $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -*n*, 71, 139-140/0,05, 1,5088, —. II с VI дают VII, выход 85%. К смеси 0,75 г II и 0,37 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$ через 12 час. добавляют 470 мг $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, выход $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCONHC}_6\text{H}_5$ 63%. При р-ции II и $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OH}$ с последующим действием $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ получены $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ (87%) и V (40,5%). Приведены ИК-спектры IV, II, III (R = CH₃ и C₆H₅).

В. Гиляров
77743. Нитрофосфорорганические соединения I. 2-нитро-2-метилпропиловые эфиры фосфористой и фосфорной кислот. Шелвер, Блейк, Миллер (Nitro-organophosphorus compounds. I. Phosphite and phosphate esters of 2-nitro-2-methylpropanol-1. Shelper William, Blake M. I., Miller C. E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1958, 47, № 1, 72-73 (англ.)

В поисках противоопухолевых средств получены $(\text{RO})_3\text{P}$ (I) [R здесь и далее $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_2$] и $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})$ (II). К охлажд. р-ру 0,34 моля ROH и 0,30 моля $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ в 200 мл эфира постепенно добавляют 0,1 моля PCl_3 в 100 мл эфира (3 часа), фильтрат упаривают в вакууме и экстрагируют ацетоном I, выход 50% (осаждение водой из р-ра в ацетоне), т. пл. $91-93^\circ$. II получен аналогично I из POCl_3 , выход 50%, т. пл. $151,5-152,5^\circ$. Приведены кривые УФ-спектров I—II в CH_3OH .

В. Гиляров
77744. Получение некоторых новых фосфиновых и фосфиновых кислот. Фридман, Док (Preparation of several new phosphonic and phosphinic acids. Freedman Leon D., Doak G. O.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 5, 769 (англ.)

В поисках в-в против возбудителя сифилиса получены $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2$ (I), $5\text{-Cl-2-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3\text{PO}(\text{OH})_2$ (II), $(o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (III) и $(o\text{-HOOC}_6\text{H}_4)_2$

$\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (IV). Смесь 10 г $o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2$, 20 мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 10 г безводн. K_2CO_3 и 0,2 г Cu-порошка кипятят 16 час., добавляют 35 мл воды, избыток $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ отгоняют с водяным паром, фильтрат упаривают до 70 мл и I выделяют подкислением конц. HCl, выход 63%, т. пл. $200-202^\circ$ (из сп.-6 н. HCl, 1:5). II получена из соответствующего фторбората диазония, PCl_3 и Cu_2Br_2 , выход 27%, т. пл. $222,5-225^\circ$ (из сп.-3 н. HCl, 1:2). Аналогично получена III из $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$, выход 5%, т. пл. $229-232^\circ$ (перевосаждением из сп. эф.), и IV, выход 55%, т. пл. $161-164^\circ$ (из водн. ацетона).

В. Гиляров
77745. Дебензилирование и внутримолекулярная перегруппировка амидодибензилфосфатов. Диларис (Entbenzylierung und intramolekulare Umlagerung von Phosphorsäure-dibenzylester-amiden. Dilaris Irene), Chem. Ber., 1958, 91, № 4, 833-838 (нем.)

В продолжение работ (РЖХим, 1956, 54511; 1957, 30696) из $(n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}'$ (Ia—ж) (здесь и далее а R = H, б, в, г R = J, д, е, ж R = NO₂; а, б, е R' = C₆H₅, в, д R' = $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, г, ж R' = $\text{CH}_3\text{OOCCH}_3$) получены Ва-соли $(n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O})(\text{HO})\text{P}(\text{O})\text{NHR}'$ (II к-та) и $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{J}$ при нагревании с BaJ₂ или NaJ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$ (III) 2—3 часа (для Ia—г) или ацетоне 5 час. (для Id—ж). Id с NaJ при 80° образует $(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*n* (IV) и HPO_3 (?). Предложен механизм образования IV, основанный на промежуточном образовании $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OH})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ при р-ции Na-соли II и $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{J}$. I получены по описанному методу (см. ссылки выше). Перечисляются в-ва, выход в %, т. пл. в $^\circ\text{C}$: Ia, 65, 151-152 (из сп.); Ib, 65, 160-162 (из сп.). Для Ва-солей II перечисляются реагент дебензилирования, выход в %: IIa, BaJ₂, 75; IIб, NaJ, 50; IIв, NaJ, 75; IIг, BaJ₂, 50; IIе, NaJ, 55; IIд, NaJ, 60; IIж, BaJ₂, 50. Р-р 10 ммоль Id и 11 ммоль NaJ в 50 мл III кипятят 3 часа, выход IV 70%, т. пл. $192-194^\circ$ (из лед. CH_3COOH или бзл.). При гидрировании IV в спирте и HCl (к-те), в присутствии Pd-черни 45 мин. образуется $n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, выход 78%; гидрированием IV в CH_3COOH с Pd-чернью 8 час. получен 4-амино-1-метилциклогексан в виде бензоильного производного, выход 60%.

В. Гиляров
77746. Изучение фосфорилирования. Часть XVI. Подиды как дебензилирующие и деалкилирующие средства. Кремлин, Кеннер, Матер, Тодд (Studies on phosphorylation. Part XVI. Iodides as debenzylating and dealkylating agents. Cremlyn R. J. W., Kenner G. W., Mather J., Todd Alexander), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 528-530 (англ.)

В поисках лучших средств дебензилирования (ДБ) и деалкилирования (ДА) эфиров фосфорной и пиррофосфорной к-т испробованы йодиды Na, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}+\text{H}_3$, Ca, Li, а также $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$, HSCN (I) и NaSCN. $(\text{RO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})$ (II, здесь и далее R = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) реагируют быстрее с йодидами, чем с тиоцианатами. На основании увеличения скорости р-ции II с NaJ при уменьшении диэлектрич. постоянной среды сделан вывод о р-ции типа S_N2 . При кипячении 10 мин. эквивалентных кол-в II и $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$ в $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ (III) образуется $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{POOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ (IV, к-та V), выход 86%. Выход IV при р-ции I с II в тех же условиях 68%, при кипячении 1 час 98%. Выходы в % солей V при кипячении при 51° 20 мин. II и $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$ 44, LiJ 78, NaJ 62, NaSCN 10. Выходы соли V при р-ции II с NaJ и CH_3CN и смеси III и диоксана (7:3) 32 и 65%. $(\text{RO})_3\text{P}(\text{O})$ с NaJ дает при 51° в III $(\text{RO})_2\text{POONa}$, выход 25% через 1 час, а в CH_3CN выход 20% через 3 часа. При кипячении 5 г $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ и 3,5 г NaJ в 40 мл III получают $\text{ROP}(\text{O})\text{H}(\text{ONa})$,

выход 87%. При кипячении 40 мин. 0,199 г $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{OP}(\text{O})(\text{OR})_2$ (VI) и 0,110 г NaJ получают $[(\text{RO})(\text{NaO})\text{P}(\text{O})]_2\text{O}$, выход 84% (далее р-ция не идет). 0,3 г VI и 0,083 г NaJ в CH_3CN при 51° дают $(\text{RO})_2\text{POOP}(\text{O})(\text{OR})(\text{ONa})$ (VII к-та), выход через 15, 30 и 60 мин. соответственно 53, 58 и 61%. VI с $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$ (1 час, 51°) дает соль VII с $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$, выход 65%, т. пл. 118—119° (из III). Из $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{POOH}$ (VIII) и CH_2N_2 получают $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{POOCH}_3$, $n_D^{21} 1,5320$. Для изучения ДА и ДБ смесь CaJ_2 и эфира (1:2) кипятят 3 часа в III, выходы в % Na-соли VIII при р-ции $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})$ при $\text{R}' = \text{CH}_3$ 98, $n\text{-C}_3\text{H}_7$ 93, $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ 62, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ 70. $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})$ дает $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{POOH}$, выход 87%, т. пл. 300°. $(\text{R}'\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})$ с CaJ_2 через 10—15 мин. дают $[(\text{RO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{POO}]_2\text{Ca}$ (перечисляются R' , выход в %, т. пл. в °, R_j): C_2H_5 , 75, 267—274, 0,52; C_3H_7 , 50, 293—297, 0,58; $\text{изо-C}_3\text{H}_7$, 63, 268—272, 0,58; C_4H_9 , 78, 300, 0,68; бензил, 87, 261—263, 0,80; $(\text{RO})_2(\text{CH}_3\text{O})\text{P}(\text{O})$ с CaJ_2 дает смесь Ca-солей $(\text{RO})(\text{CH}_3\text{O})\text{POOH}$ и $(\text{RO})_2\text{POOH}$ (выход ~75%). $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{RO})\text{P}(\text{O})$ с CaJ_2 дает смесь $[(\text{RO})(\text{CH}_3\text{O})\text{POO}]_2\text{Ca}$ и $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POOH}$ (выход ~75%). Часть XV см. РЖХим. 1957, 74586.

77747. Синтез фосфорорганических соединений, содержащих пиридилалкольные радикалы, присоединением диалкилфосфитов и их структурных аналогов к 2-винилпиридину. Марушевская-Вечорковская, Михальский (Synthesis of organophosphorus compounds containing pyridylalkyl radicals by addition of dialkyl phosphites and their structural analogues to 2-vinylpyridine. Maruszewska-Wierzokowska E., Michalski J.), Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim. géol. et géogr., 1958, 6, № 1, 19—21 (англ.).

Присоединением $\text{R}'\text{R}''\text{P}(\text{X})\text{H}$ (R', R'' — алкил или алкоксил, $\text{X} = \text{O}$ или S) к 2-винилпиридину в присутствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ при 100° или без $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ в более жестких условиях получают 2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{R}$ (I) (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °C/мм, n_D^{25} , d_4^{25} , т. пл. в °C пикроната): $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, 40 (60 с $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$), 101/0,05, 1,4938, 1,1156, 91—92; $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$, 51, 105/0,01, 1,4880, 1,0725, 98—99; $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})_2$, 20, 99/0,05, 1,4812, 1,0591, 134—135 (разл.); $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-н})_2$, 43 (65 с $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$), 132/0,2, 1,4841, 1,0460, —; $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{-C}_6\text{H}_5$, 59, 143—145/0,1, 1,5560, 1,1419, пикрат, т. пл. 458—459°; $\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 92, —, т. пл. 118°, —, —, пикрат, т. пл. 158—160°; $\text{P}(\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, 58, 97/0,05, 1,5101, 1,1085 (при 30°), —. Строение I подтверждено получением пикрата 2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (II), т. пл. 141—143°, отличного от изомерного пикрата I [$\text{R} = \text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$]. II, т. кип. 95—97°/0,05 мм, $n_D^{25} 1,4920$. Для солей I ($\text{R} = \text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$) и 2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{-P}(\text{O})(\text{OH})_2$ с $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$, т. пл. 179—180 и 171° соответственно.

77748. Полиглицерофосфорные кислоты. I. Синтез бис-(L-α-глицеро-фосфорной кислоты. Бер, Букня (Polyglycerylphosphoric acids. I. Synthesis of bis (L-α-glyceryl) phosphoric acid. Baer Erich, Buchnea Dmytro), Canad. J. Biochem. and Physiol., 1958, 36, № 2, 243—248 (англ.).

Для установления строения фосфатидов, выделенных из мяса трески и пикши, получена бис-(L-α-глицеро)-фосфорная к-та (I) по схеме: из циклич. D-ацетонглицерина (II) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{OPOCl}_2$ (III) в присутствии $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ получен бис-(ацетон-L-α-глицеро)-фенил-

фосфат $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}(\text{O})[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2]$ (IV), из которого после гидрогенолиза и гидролиза получен I. К 0,5 моля II и 80 мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ добавляют 0,25 моля III (20 мин., 25°) при размешивании, прибавляют 250 мл эфира, фильтрат быстро промывают холодной 5 н. H_2SO_4 , насыщ. р-ром NaHCO_3 и водой, после удаления

р-рителя в вакууме получен IV, выход 77,6%, $n_D^{25} 1,4870$, $[\alpha]_D^{25} +2,35^\circ$ (чистое в-во), $[\alpha]_D^{25} +4,1^\circ$ (с 10; бзл.). Гидрогенолиз 0,07 моля IV проводят в 0,5 л 99%-ного спирта с 3,5 г PtO_2 1 час, упаривают до 100 мл, добавляют 0,5 л воды, доводят до pH 0,85, добавляют 30 г амберлита IR-120 (H) и размешивают 1 час (~20°), после удаления амберлита упаривают при 0,1 мм, выход I 95,8%, $n_D^{25} 1,4788$, для свежеприготовленных р-ров $[\alpha]_D -1,7^\circ$ (с 10; вода) $[\alpha]_D -7,6^\circ$ (с 10; 99%-ный сп.). Значение для I (с 10; сп.) меняется от $-0,76^\circ$ (трубка в 1 дм) до $-0,27^\circ$ при ~20°. Ва-соль I получена гидрогенолизом 0,07 моля IV и добавлением к упаренному до 25 мл р-ру р-ра $\text{Ba}(\text{OH})_2$ до pH 2,5, выход 88,7%, $[\alpha]_D -0,5^\circ$ (с 10; 1 н. HCl).

77749. К существованию истинных хроморганических соединений. Хейн, Вейсс (Zur Existenz echter Organochromverbindungen. Hein Fr., Weiss Rich.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 295, № 1-2, 145—152 (нем.; рез. англ.).

Взаимодействием CrCl_3 с $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ (I) получен $3\text{LiC}_6\text{H}_5 \cdot \text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2,5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (II). Легко гидролизуется с образованием C_6H_6 . При действии на II O_2 или J_2 образуется дифенил. Свободный от эфира II получен растворением в C_6H_6 с последующей кристаллизацией. II парамагнитен, что соответствует Cr^{+3} и подтверждает наличие σ-связи C—Cr. Р-ры II поглощают при нормальных условиях H_2 . В отфильтрованный эфирный р-р I (из 6 г Li, 64 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ и 250 мл эфира) в отсутствие влаги и воздуха вводят 10 г сублимированного CrCl_3 , перемешивают 8 час. и экстрагируют 200 мл эфира 16—20 г II.

77750. Действие триэтилалюминия и диизобутилалюминийгидрида на хлориды металлов VI группы в присутствии окиси углерода. Синтез карбонилхрома, молибдена и вольфрама. Захаркин Л. И., Гавриленко В. В., Охлобистин О. Ю., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 1, 100—102.

Карбонилы $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (I), $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (II) и $\text{W}(\text{CO})_6$ (III) получены при р-ции CrCl_3 , MoCl_5 и WCl_6 с $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ (IV) или $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{AlH}$ (V) и CO. В типовом опыте 15 г CrCl_3 и 52 г IV в 100 мл эфира в качающемся автоклаве при начальном давлении CO 40 ат нагревают 5 час. при 120°, продукт р-ции выливают на лед, подкисляют H_2SO_4 и перегоняют с паром. Выход I, II и III 86, 70 и 54% соответственно. Во врашающийся автоклав помещают 60 г Al, предварительно раздробленного на вибромельнице в IV до 1—3 м, 500 мл $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, 160 г IV и при начальном давлении H_2 (свободного от O_2) 150—160 ат нагревают до 110—115° 2 часа, затем избыток H_2 удаляют, вводят сухой $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и нагревают 20—30 мин. при 70—75°, снова вводят H_2 и повторяют операцию 4 раза, выход IV 327 г, т. кип. 87—88°/3 мм. Аналогично из 35 г Al, 20 г ($\text{изо-C}_4\text{H}_9$)₃Al (VI) и 600 мл $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ в 200 мл $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ получают 210 г VI, т. кип. 55—56°/0,5 мм. При нагревании 31 г VI при 150—160° в небольшом вакууме 1,5—2 часа получают 20,5 г V, т. кип. 95,5—96,5°/0,2 мм, 116—118°/1 мм.

77751. О светочувствительных нитроселенодержащих соединениях. Козлов В. В., Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 12, № 2, 189—194 (рез. нем., англ.). Синтезированы α-селенистая и α-селеновая к-ты нафталина; 1,2-, 1,4-, 1,5- и 1,8-нитроселенистые к-ты нафталина; 1,5- и 1,8-нитроселеновые к-ты нафталина. Светочувствительность 1,4- и 1,8-нитроселенистых к-т нафталина и 1,8-нитроселеновой к-ты нафталина значительно превышает светочувствительность их S-содержащих аналогов. Установлена идентичность ориентирующего влияния групп SeO_2H и SO_2H , а также групп SeO_2H и SO_3H в ядре нафталина.

И. Верещинский

77752. К исследованию сульфеновых и селеновых кислот и их производных. Сообщение 7. Новый метод получения эфиров селеновых кислот. Сообщение 8. Катализируемое светом бромирование селеноцианидов. Хельцле, Енни (Zur Kenntnis der Sulfen- und Selenensäuren und ihrer Derivate. 7. Mitteilung. Neue Methode zur Darstellung von Selenensäureestern. 8. Mitteilung. Die lichtkatalysierte Bromierung der Selencyanide. Hölzle G., Jenny W.), *Helv. chim. acta*, 1958, 41, № 2, 331—338, 356—360 (нем.).

7. RSeCN при действии спиртов в присутствии солей Ag или Cu^{2+} превращаются в RSeOR' (I). RSeCN же при действии спиртов и солей Ag дают RSAg, в присутствии солей Na образуют моносульфиды. 1,15 г $2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SeCN}$, 0,85 г CH_3COOAg , 30 мл CH_3OH и 10 капель пиридина кипятят 1 час и выделяют из фильтрата 0,65 г неочищ. $2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SeOCH}_3$ (Ia), т. пл. 52° (из CH_3OH). Из $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SeCN}$ в указанных условиях образуется только соответствующий диселенид. Из 1,04 г антрахинонил-1-2-селеноцианида-2 (II) подобно Ia синтезирован соответствующий I ($\text{R}' = \text{CH}_3$), выход 0,5 г, т. пл. 177—178° (из CH_3OH -бзл.). Из 1-оксиантрахинонил-4-селеноцианида (III) аналогично получен соответствующий I ($\text{R}' = \text{CH}_3$), т. пл. 148—150°, из 2,2 г $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeCN}$ (IV) (продолжительность кипячения смеси 15 мин.) получено 1,8 г неочищ. I ($\text{R}' = \text{CH}_3$), т. пл. 136—137° (из CH_3OH). Пиридин можно заменить C_6H_6 с увеличением продолжительности кипячения до 1,5 часа. Вместо CH_3COOAg можно применять Ag_2CO_3 , влажную AgOH или $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$. Применение в тех же условиях взамен солей Ag или Cu безводн. CH_3COONa или Na_2CO_3 приводит в случае IV к диселениду (V), т. пл. 265° (разл.). Для получения III 10 г 1-амино-4-оксиантрахинона диазотируют в 40 мл конц. H_2SO_4 нитрозилсерной к-той (из 3 г NaNO_2), соль диазония растворяют в 300 мл воды, нейтрализуют CH_3COONa , прибавляют 15 г KSeCN в 70 мл воды и нагревают 1,5 часа при 90—95°; выход неочищ. III 6,95 г, т. пл. 238° (из $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$). В-во, полученное действием CH_3OH на $2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SeBr}$ в присутствии CH_3COOAg и описанное как $2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SeOCH}_3$ (Behaghel, Müller, Ber., 1935, 68, 1540), представляет собой соответствующий I ($\text{R} = \text{CH}_3$). К 1,14 г $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeCN}$ (VI) в 25 мл C_6H_6 и 75 мл CH_3OH прибавляют 5 мл пиридина и 0,85 г CH_3COOAg и кипятят 15 мин.; выход неочищ. $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SAg}$ (VII) 1,34 г, т. пл. 300° (со взрывом; из пиридина- CH_3OH). VII кристаллизуется в нескольких модификациях — желтой, оранжевой и (из пиридина- C_6H_6) темно-красной. Подобно VII получен RSAg, гл? $\text{R} = \text{антрахинонил-1}$, т. пл. ~385°. Кипячение 20 мин. 1,35 г VI в 130 мл CH_3OH и 15 мл пиридина с 0,82 г CH_3COONa приводит к $[2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{S}]_2$ (VIII), выход 0,7 г, т. пл. 204—202° (из CH_3OH -бзл.). VIII получен также без применения пиридина при замене CH_3OH на спирт и с безводн. Na_2CO_3 вместо CH_3COONa .

8. Р-ция RSeCN и RSeSeR с Br_2 с образованием RSeBr ускоряется при УФ-облучении; р-ция, видимо, протекает по радикальному механизму. Распространить р-цию на роданиды не удалось. 160 г 1-аминоантрахинона диазотируют и действием KSeCN превращают в II, выход 79 г (из $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$). 1 г II и 1 мл Br_2 в 25 мл CHCl_3 кипятят 3 часа при освещении кварцевой лампой и выделяют из фильтрата 0,5 г антрахинонил-1-селенилбромид (IX), т. пл. 220° (из лед. CH_3COOH или диоксана). 60 г измельченного II кипятят 1 час с 60 г 100%-ного KOH, 30 г воды и 550 г спирта и получают 54 г диантрахинонил-1-диселенида (X). Из 40 г X действием Br_2 в CHCl_3 получают 37,87 г IX. 60,75 г $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$ в 300 мл спирта кипятят

3 часа с 45 г KSeCN, выход IV 58,1 г, т. пл. 167° (из лед. CH_3COOH). Из 13,6 г IV аналогично IX получено 12,2 г $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeBr}$ (XI), т. пл. 120° (из бзл.-петр. эф.). 27,2 г IV кипятят 1,75 часа с 31,8 г Na_2CO_3 в 500 мл воды и затем ~12 час. пропускают через р-р ток воздуха, выход неочищ. V 20,15 г. При действии на IV спирт. KOH V не образуется. К 3 г V в 60 мл CHCl_3 прибавляют 1,5 г Br_2 , через 24 часа (~20°) выход XI 3,08 г. Сообщение 6 см. РЖХим, 1958, 74021.

Г. Браз

77753. Новый синтез 6-селеноктиновой кислоты и родственного соединения. Бергсон (A new synthesis of 6-selenoctic acid and a related compound. Bergson Goran), *Acta chem. scand.*, 1958, 12, № 3, 582—583 (англ.).

Взаимодействием $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})(\text{CH}_2)_4\text{COOC}_2\text{H}_5$ (I) с Na_2Se_2 (II) с последующим гидролизом получена $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SeSeCH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ (III). Из $(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2$ (IV) и II получена $(\text{HOCH}_2)_2\text{CCH}_2\text{SeSeCH}_2$ (V). Для

получения II растворяют в атмосфере N_2 2,17 г ронгалита, 1,47 г NaOH и 2,91 г Se в 30 мл воды. К полученному р-ру добавляют по каплям 4,43 г I в 30 мл спирта, перемешивают 90 мин. при 60—70°, добавляют 1,47 г NaOH в 25 мл воды и нагревают еще 5 час., через 12 час. подкисляют 6 н. HCl. экстрагируют 50 мл CHCl_3 , отгоняют р-ритель и экстрагируют кипящим гексаном III, выход 25%, т. пл. 89—90,5° (из гексана). К р-ру II добавляют эквимолярное кол-во IV в спирте, кипятят 5 час. и экстрагируют 150 мл эфира V, выход 8%, т. пл. 133—135° (из бзл.). Приведена кривая УФ-спектра III.

С. Иоффе

77754. Исследование реакции тетрафторэтилена с треххлористым мышьяком в присутствии хлористого алюминия. Брукер А. Б., Спиридонова Т. Г., Соболевский Л. З., *Ж. общ. химии*, 1958, 28, № 2, 350—355.

При взаимодействии AsCl_3 с C_2F_4 в присутствии AlCl_3 в автоклаве (начальное давл. 9—14 ат, 5 час., ~20°, затем 9—12 час., 70—90°) при мол. отношении 1,39 : 0,22 : 0,07 получены $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{AsCl}_2$ (I) (выход 52,5%, т. кип. 86—87°, n_D^{20} 1,4063, d_4^{20} 1,9221) и $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ (II) (выход 69,7%, т. кип. 20—21°). По-видимому, первой фазой р-ции является образование II и AlF_2Cl ; далее образующийся π -комплекс $\text{AlF}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{F}_4 \cdot \text{AsCl}_3$ распадается на I и AlFCl_2 , найденный среди продуктов р-ции. Получить I действием C_2F_4 на AsCl_3 в присутствии AlCl_3 при обычном давлении не удалось. При действии р-ра KOH на I образуется $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$. Окислением I 14,7%-ной H_2O_2 при 1—2° получена $\text{C}_2\text{F}_5\text{AsOON}$ (III) и из нее Ag-соль. При пропускании SO_2 30 мин. в смесь III с HCl (1 : 1) в присутствии KJ образуется I. При постепенном нагревании I с NH_4F до 70° образуется $\text{C}_2\text{F}_5\text{AsF}_2$, выход 39%, т. кип. 47—48°, n_D^{20} 1,3472, d_4^{20} 2,0754. К 10—12 г гранулированного Zn попеременно приливают смесь 50 мл конц. HCl и 25 мл CH_3OH и затем р-р 26 г I в 25 мл CH_3OH , получено 7,5 г $\text{C}_2\text{F}_5\text{AsH}_2$, т. кип. 26—27°, n_D^{20} 1,331.

Ф. Величко

77755. Фторорганические соединения. Часть IX. Получение фторацетона и 1,3-дифторацетона. Бергманн, Коэн (Organic fluorine compounds. Part IX. The preparation of fluoroacetone and 1:3-difluoroacetone. Bergmann Ernst D., Cohen Sasson), *J. Chem. Soc.*, 1958, June, 2259—2262 (англ.).

Синтезированы $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{F}$ (I) и $(\text{CH}_2\text{F})_2\text{CO}$ (II) следующим образом: действием KF на $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ (III) получен $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{F}$ (IV), окисленный в I. Р-цией KNH_2 с эпихлоргидрином (V) получен $\text{CH}_2\text{FCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{F}$ (VI), окисленный в II. К смеси 340 г KF, 280 г $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ и 80 г диэтиленгликоля (VII) добавляют при перемешивании по каплям при 170—180° 336 г

технич. III, содержащего 25% $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{OH}$, выход IV 46%, т. кип. 103—105°, n_D^{20} 1,3718, и 23 г окиси пропилена. К смеси 144 г неочищ. IV, 340 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VIII) и 180 мл воды за 3—4 часа при 20—25° добавляют смесь 260 мл H_2SO_4 и 144 мл воды, выход I 43%, т. кип. 78—79°, n_D^{20} 1,3627; выделено также 9 г $\text{CH}_3\text{CHFCOOH}$, т. кип. 82—83°/30 мм, n_D^{20} 1,3810. Кипятят 2,5 часа смесь 500 г V, 470 г KHF_2 и 500 г VII, получают VI, выход 30%, т. кип. 127—128°, n_D^{20} 1,3737, и $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{F}$ (IX), выход 17,5%, т. кип. 146—148°, n_D^{20} 1,4269. Дегидрофторированием IX действием КОН получен с выходом 66% эпифторгидрин. При действии на $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ KF в $(\text{CH}_3\text{OH})_2$ и VII получен VI с выходом 4,3% и IX с выходом 4%. При окислении 60 г VI 84 г VIII в 50 мл воды и 120 г H_2SO_4 в 30 мл воды (3—4 часа, 15—20°) выход II 42%, т. кип. 124—126°, 52—53°/30 мм, n_D^{20} 1,3719; семикарбазон, т. пл. 143—146°, неустойчив. Кипячением 10 г II в 7 г $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ с 0,25 г $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ 5—6 час. в C_6H_6 с азетропич. отгонкой 2 мл воды получен $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_2\text{F})_2$ выход 54%, т. кип. 64—65°/30 мм, n_D^{20} 1,3989. Окислением IX получен с выходом 46% $\text{CH}_2\text{ClCOCCH}_2\text{F}$ (X), т. кип. 142—144°, n_D^{20} 1,4195; семикарбазон, т. пл. 116—118°, неустойчив. Из X получен с выходом 78% $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_2\text{F})(\text{CH}_2\text{Cl})$, т. кип.

82—84°/30 мм, n_D^{20} 1,4320. Из 53 г $\text{CH}_2\text{FCOOC}_2\text{H}_5$ в эфире и CH_3MgBr (из 110 г CH_3Br) получен с выходом 32% $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{F}$, т. кип. 96—98°, n_D^{20} 1,3895. Предыдущую часть см. РЖХим, 1957, 60648. С. Иоффе 77756. Взаимодействие некоторых фторолефинов с фенолами. Кнузянц И. Л., Дяткин Б. Л., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 5, 648—650.

При некаталитич. присоединении 1 моля фенола или гидрохинона к 1,5 моля $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$ или $\text{CF}_2=\text{CFCN}$ (нагревание в автоклаве 15 час. при 100—120°) получены (указаны в-во, выход в %, т. кип. в °C/мм, n_D^{20} , d_4^{20}): $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$, 85, 68,5/20, 1,3900, 1,4534; $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$, 72, 109—110/10, 1,3600, 1,6357; $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCF}_2\text{CFHCN}$, 87, 76/7, 1,4490, 1,2594; $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CFHCN}$, 76, 139,5—140/4, 1,4426, 1,4209. Р-цией $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{Cl}$ (I), или $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{I}$ (II) с $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$ получен $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (III), который присоединяет CH_3OH с образованием $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCF}_2\text{CFHCFCF}_2\text{OCH}_3$ (IV). Аналогичным образом $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (V) присоединяет CH_3OH с образованием $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CFHCFCF}_2\text{OCH}_3$ (VI), который гидролизом конц. H_2SO_4 и последующей обработкой NH_4OH превращен в $\text{CHF}(\text{CONH}_2)_2$, т. пл. 199—200°. К 40 г фракции продуктов пиролиза $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{I}$, содержащей смесь I и $\text{CF}_2=\text{CClCF}_3$, в 50 мл диоксиана добавляют за 3,5 часа 5,6 г КОН, 9,4 г фенола и 30 мл воды, перемешивают еще 1 час, выход III 32,2%, т. кип. 54°/20 мм, n_D^{20} 1,4190, d_4^{20} 1,3467. Из III выход III 42,8%. К р-ру 1,5 г КОН в 10 мл CH_3OH прибавляют за 30 мин. р-р 6,7 г III в 5 мл CH_3OH , выход IV 52,4%, т. кип. 85—86°/7 мм, n_D^{20} 1,4219, d_4^{20} 1,3420. Смесь 15 г V в 20 мл CH_3OH добавляют при охлаждении по каплям к р-ру CH_3ONa (из 2,3 г Na и 50 мл CH_3OH), выход VI 50%, т. кип. 64—65°/110 мм, n_D^{20} 1,3330, d_4^{20} 1,3673. С. Иоффе 77757. Пентафторанилин. Форбс, Ричардсон, Татлоу (Pentafluoroniline. Forbes E. J., Richardson R. D., Tatlow J. C.), Chemistry and Industry, 1958, № 21, 630—631 (англ.)

Реакцией гексафторбензола с NaNH_2 в жидком NH_3 (2,5 моля, 0,65 н. 3—4 часа, —70°) получен с высоким выходом $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$ (I), т. кип. 153—154° т. пл. 34°; $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHCOSCH}_3$, т. пл. 131°; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOSCH}_3$, т. пл. 89—90°. I — слабое основание, легко растворяется только в конц. к-тах. Диазотирование в водн. среде протекает очень медленно с образованием $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}=\text{NNHC}_6\text{F}_5$,

т. пл. 135—136°. Соли диазония могут быть получены только в CH_3COOH или 70%-ной H_2SO_4 . Действием β-нафтола на $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}_2\text{Cl}$ (II) получен темно-красный р-р азосоединения, у которого F частично замещен на Cl и OH. Образование $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ из II по р-ции Зандмейера протекает с низким выходом. С. Иоффе 77758. Металлические производные сопряженных диенов. Часть I. Трикарбонилы бутадие- и циклогексадиенжелеза. Халлам, Посон (Metal derivatives of conjugated dienes. Part I. Butadiene- and cyclohexadiene-iron tricarbonyls. Hallam B. F., Pauson P. L.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 642—645 (англ.)

Исходя из устойчивости трикарбонила бутадиенжелеза (I) (т. кип. 48/0,06 мм, т. пл. 19°) к действию $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, лед. CH_3COOH , конц. H_2SO_4 , H_2 в присутствии PtO_2 , кипячению в C_6H_6 с малеиновым ангидридом 48 час. и нагреванию при 100—150°, а также из сходства спектральных данных I, трикарбонила циклогексадиенжелеза (II) и бутадиена (III), авторы придают молекуле I «цисоидное» ферроценподобное строение, причем три СО-группы занимают место второй молекулы циклопентадиена (IV) в ферроцене и образуют тетраэдр с атомом Fe в вершине. При озонлизе I (3,3%-ный озон, лед. CH_3COOH , ~ 20°) получен CH_2O . Не удалось фенилировать I действием N-нитроацетанилида в циклогексане при 50° или $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3\text{H}$ в лед. CH_3COOH при ~ 20°. При действии LiAlH_4 на I (0°, тетрагидрофуран (ТГФ), 6 час.) образуется III. 1,94 г I и 5 мл IV нагревают 5 час. (атмосфера CO_2 , 150°), хроматографируют в C_6H_6 на Al_2O_3 , получают 309 мг неочищ. тетракарбонила дициклопентадиендижелеза, т. пл. 170—172°. При взаимодействии I с циклопентадиенилнатрием в ТГФ в токе N_2 получено диамагнитное в-во неуставленного строения, т. пл. 97° (разл.; в вакууме), мол. в. 377. 12 г циклогексадиена-1,3 и 20 г $\text{Fe}(\text{CO})_5$ нагревают 24 часа (135—140°, атмосфера CO_2), обрабатывают ацетоном, из фильтрата выделено 4,7 г II, т. кип. 96°/12 мм, т. пл. 8—9°. Дегидрируют II в производное бензолжелеза не удалось. Приведены данные ИК- и УФ-спектров I и II. Ф. Величко 77759. Синтез некоторых алкилалюминиевых соединений, меченных C^{14} . Паяро (Sintesi di alcuni composti alluminio-alchili marcati con C^{14} . Pajaro Gastone), Ann. chimica, 1958, 48, № 2, 193—197 (итал.)

33,7 ммоль LiAlH_4 и 3,2 г $\text{C}_2^{14}\text{H}_4$ (I) в 25 мл гексана нагревают в автоклаве ~ 30 мин. при 100—110°, затем 3 часа при ~ 130°; к кипящей реакционной смеси при атмосферном давлении прибавляют 11,2 молл AlCl_3 в гексане, кипятят еще 1 час, получают $\text{Al}(\text{C}^{14}\text{H}_5)_3$ (II), выход 92%, т. кип. 48—50°/0,004 мм. Смесь 9,5 г $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$, 12 мг ацетилацетоната Ni и ~ 0,5 стехиометрич. кол-ва I перемешивают в автоклаве 10—15 мин. при 50°, удаляют образовавшийся изобутилен и вновь нагревают 10—15 мин. при 50° с оставшимся кол-вом I, выделяют II, выход 95—97%. II можно приготовить также обменной р-цией между I и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в присутствии колл. Ni. Смесь 3,2 г II и 1,87 г AlCl_3 нагревают 20—30 мин. при 80—100°, получают $\text{Al}(\text{C}^{14}\text{H}_5)_2\text{Cl}$, выход 97%, т. кип. 41°/1 мм. С. З. 77760. Синтез D,L-норлейцина-[2- C^{14}]. Канэко, Блэк, Клейбер (Synthesis of D,L-norleucine-[2- C^{14}]. Kaneko Jiro J., Black Arthur L., Kleiber M. A.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 637—638 (англ.)

0,203 моля $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ карбоксилируют C^{14}O_2 в вакууме 2 мм, выход $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}^{14}\text{OON}$ (I) 77—83%, т. кип. 170—190°. I восстанавливают LiAlH_4 до $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}^{14}\text{H}_2\text{OH}$ (II), выход 76—78%, т. кип. 128—140°. Бромированием II PBr_3 получен $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}^{14}\text{H}_2\text{Br}$, выход 70—72%, т. кип. 125—128°. Из последнего синтезирован $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}^{14}\text{H}_2\text{MgBr}$ и при —20° превращен в $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}^{14}\text{H}_2\text{COOH}$ (III), выход 55—66%

Бромированием III Br_2 и PCl_3 получают $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{14}(\text{Br})\text{HCOOH}$ (IV), выход 45–67%, т. кип. 128–131°/40 мм. Взаимодействием с конц. NH_3 (50–55°, 24 часа) IV превращают в D,L-норлейцин- $[\text{C}^{14}]$, выход 59–62%, 8,2–8,3% в расчете на $\text{BaC}^{14}\text{O}_3$, радиохим. выход 6,7–7,2%, радиоактивность 3,67–3,97 мкюри. Т. Шаткина 77761. Синтезы некоторых меченых органических соединений.

Кухтенко И. И., Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 423–429

Описан синтез $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{D}$ (I), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CDO}$ (II), DCOOH , $3,5\text{-D}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ (III), $\text{DCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (IV), $2,4,6\text{-D}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{J}$ (V), $(\text{CD}_3)_2\text{SO}_4$ (VI), DCH_2OH (VII), $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{15}\text{H}_2$ (VIII), $\alpha\text{-N}^{15}\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ (IX) и $\text{NaN}^{15}\text{O}_2$. Р-ция обмена между H_2O^{18} и гидрохиноном, резорцином, оксигидрохиноном, 2,4,6-тринитрофенолом в кислой и щел. средах протекает достаточно быстро и может быть использована для синтеза меченых соединений. $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ (из 129 г $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, 20 г Mg и 400 мл эфира) разлагают действием 17 г D_2O (35% D), смесь обрабатывают 15%-ной HCl , выход I 72%, т. кип. 109,8°/755 мм, n_D^{20} 1,4961, содержание D в орто-положении 30 000 γ . $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}$ бромируют при 80° и освещении электрич. лампой, продукт разгоняют, смесь 24 мл фракции, т. кип. 196–200°, 29 г уротропина и 260 мл воды кипятят 2 часа, отгоняют с паром, из дистиллята эфиром извлекают II, т. кип. 178–179°, $n_D^{19,5}$ 1,5450. 1 моль безводн. $(\text{COOH})_2$, 0,5 моля глицерина и 1 моль D_2O (80% D) нагревают 15–17 час. при 115–125°, отгоняют воду и муравьиную к-ту, нагревают до 175°, отгон возвращают в колбу и перегонку повторяют. Дистиллят обрабатывают PbCO_3 , из осадка действием H_2S при нагревании получают DCOOH, а действием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ получают DCOONH₄, т. пл. 124°. Нагревают 55 г p -нитроанилина с 4 г 45%-ной D_2O и 0,5 г конц. H_2SO_4 (13 час, 170°, в запаянной ампуле), полученный 2,6- $\text{D}_2\text{-4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{ND}_2$ дезаминируют действием $\text{NaNO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Cu}_2\text{O}$. При перегонке выделяют 3,4- $\text{D}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$, выход 60%, т. кип. 105–106°/28 мм; восстановлением последнего Fe + HCl получен 3,4- $\text{D}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$ (X), выход 90%, т. кип. 89–90°/25 мм. Диазотированием X переведен в III, выход 80%, т. кип. 102–103°/40 мм. В р-р 11 г безводн. AlBr_3 в 6,5 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ пропускают при –78° смесь DBr с этиленом, выход IV 63%, т. кип. 38–38,5°/764 мм, d_4^{20} 1,4586. Нагреванием анилина с D_2O и небольшим кол-вом H_2SO_4 при 150° (6 час.) получен 2,4,6- $\text{D}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2$, который известным способом (РЖХим, 1955, 9429) превращают в V. 50 г CH_3NO_2 нагревают в ампуле 12 час. при 98° с 1,4 г D_2O (99,6%), 1 г безводн. CH_3COONa и 1 г лед. CH_3COOH , 50 г полученного CD_3NO_2 (содержание D 6 200 γ) восстанавливают Fe + HCl до $\text{CD}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, выход 45 г, содержание D 3 980 γ . Последний обработкой AgNO_2 превращают в CD_3OH , выход 34%, т. кип. 65–67°. CD_3OH с олеумом дает VI, выход 66%, т. кип. 104–104,5°/46 мм, d_4^{20} 1,3257. Кипячением $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ с D_2O получают $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOD}$, обработкой CH_2N_2 превращают ее в $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{D}$, выход 83%, т. кип. 196–202°. Последний гидролизуют водн. NaOH до VII. Пропускают сухой N^{15}H_3 в эфирный р-р $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$, выход $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}^{15}\text{H}_2$ 90%, который с NaOBg дает VIII, выход 85–90%. IX получен из α -нафтола и $\text{N}^{15}\text{H}_4\text{Cl}$ в присутствии CH_3COONa и CH_3COOH , выход 75%. $\text{NaN}^{15}\text{O}_2$ синтезировано с выходом 60% по схеме: $\text{N}^{15}\text{H}_3 \xrightarrow{\text{O}_2, \text{Pt}} \text{N}^{15}\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Ba(OH)}_2} \text{Ba(N}^{15}\text{O}_3)_2 \xrightarrow{\text{Na}_2\text{SO}_4} \text{NaN}^{15}\text{O}_3 \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{NaN}^{15}\text{O}_2$

И. Цветкова

77762 К. Высшие оксоспирты. Хатч (Higher oxo alcohols. Hatch Lewis Frederic. New York; Wiley; London, Chapman and Hall, 1957, X, 120 pp., ill., 36 sh.) (англ.)

77763 Д. Синтезы дикислот, диаминокислот и одного диамина, исходя из фурфурола. Кретьен (Synthèses de diacides, d'acides aminés et d'une diamine à partir du furfural. Chrétien Roland. Thèse ingénieur, Fac. sci. Univ. Paris. Paris, Masson et Cie, 1957, 48 p.) (франц.)

См. также разделы Промышленный органический синтез и Промышленный синтез красителей и рефераты: Соединения алифатич. 79198; элементорганич. 76930; с мечеными атомами 30806Бх

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвинник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов

77764. Треххлористый бор как расщепляющий реагент для углеводов и их производных. Аллен, Боннер, Бурн, Савилл (Boron trichloride as a degradative reagent for carbohydrates and their derivatives. Allen S., Bonner T. G., Bourne E. J., Saville N. M.), Chemistry and Industry, 1958, № 21, 630 (англ.)

При взаимодействии BCl_3 при –70° (30 мин.) с производными углеводов или гекситов в среде CH_2Cl_2 или без р-рителя происходит расщепление циклич. ацеталей и кеталей, деметилирование и дезацетилирование; полисахариды, растворимые в реактиве, превращаются в моносахариды. Из 1:3; 2:5; 4:6-триметилен-Д-маннита получено 63% маннита. 2,3,4,6-тетраметил-глюкоза, 2,3,6-триметилглюкоза, метилцеллюлоза, ацетилцеллюлоза, ацетат амилпектина дают глюкозу. Лактоза, мальтоза и сахараза взаимодействуют с BCl_3 в незначительной степени, но расщепляются при действии BBr_3 . Установлено, что под влиянием BCl_3 не изменяются глюкоза, манноза, галактоза, арабиноза; напротив, фруктоза и сорбоза почти полностью превращаются в в-ва неустановленной природы.

В. Векслер

77765. Применение цинкорганических соединений для синтеза углерод-углеродных производных сахаров. Жданов Ю. А., Дорофеев Г. Н., Богданова Г. В. Докл. АН СССР, 1958, 119, № 3, 495–497

Для синтеза углерод-углеродных производных сахаров применены цинкорганич. соединения. Нагреванием ацетохлорглюкозы (I) с удвоенным кол-вом фенилцинкалорида и p -анизилцинкалорида получены фенилтетраацетилглюкоза (II) и p -анизилтетраацетилглюкоза (III). С помощью дифенилцинка получены II и фенилтриацетиларабиноза (IV). К р-ру 0,055 моля фенилмагнийбромида в 30 мл абс. эфира при перемешивании и охлаждении прибавляют 0,055 моля ZnCl_2 в 12 мл абс. эфира и 0,027 моля I в 25 мл толуола (нагревают 4 часа, 100°), разлагают разб. CH_3COOH , эфирно-толуольный слой промывают, высушивают, отгоняют в вакууме. Продукт (обесцвечивает бромную воду и р-р KMnO_4) растворяют в 30 мл CHCl_3 , дезацетируют р-ром CH_3ONa в CH_3OH , подкисляют разб. CH_3COOH , извлекают SiCl_4 . Из вытяжки выделено 1,8 г дифенилметилкарбинола. Водн. р-р упаривают, ацетируют и кристаллизацией из изопропилового спирта выделяют II, выход 11%. В тех же условиях получена III, выход 5%. 0,017 моля дифенилртути, в форме суспензии в ксилоле, 4,8 г Zn-пыль, 0,008 моля I в 15 мл C_6H_6 нагревают (1,5 часа, 100°), разлагают разб. CH_3COOH , промытый и высушенный ксилольный р-р отгоняют в вакууме, остаток

ацетируют, выход II 14%. В тех же условиях из ацетохлорабинозы получена IV. Е. Алексеева 77766. Синтез полиолов, исходя из гликолей и α -этиленовых спиртов. II. Виман, Гардан (Synthèse des polyols à partir de glycols et alcools α -éthyléniques. II. Wiemann J., Gardan J., m-lle), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 4, 433—436 (франц.)

При окислении α -этиленовых спиртов H_2O_2 и $HCOOH$ получают стереоизомерные полиолы (эритро- и трео-конфигурации) примерно в равных кол-вах с некоторым преобладанием трео-изомеров. При окислении α -этиленовых гликолей удалось выделить только трео-изомеры. К смеси 12 мл H_2O_2 (в 120 об.) и 55 мл $HCOOH$ прибавляют 5 г гексен-1-ола-3 (т. кип. $71^\circ/50$ мм, $n_D^{25} 1,426$, $d_4^{25} 0,832$) и выдерживают (0—5°) до исчезновения р-ции на надкислоту (Сообщение I см. РЖХим, 1956, 71593); получено 6 г сиропа, из которого выпали кристаллы (1 г) DL-эритро-пропилглицерина, т. пл. $64-64,5^\circ$ (из бутанола); ацетат, т. кип. $100^\circ/0,4$ мм; фенилуретан, т. пл. $185-187^\circ$. Жидкая часть содержит DL-трео-пропилглицерин, т. кип. $130^\circ/0,05$ мм, $n_D^{26} 1,472$, $d_4^{26} 1,089$; ацетат, т. кип. $100-110^\circ/0,01$ мм; фенилуретан, т. пл. $177-178^\circ$ (из CCl_4-CHCl_3 -петр. эф.). Содержание изомеров в продукте р-ции установлено сравнением т-ры плавления фенилуретана с диаграммой иплавкости смесей фенилуретанов. Аналогично из бутен-1-ола-3, т. кип. $93-95^\circ$, $n_D^{24} 1,412$, $d_4^{24} 0,839$, получен метилглицерин, т. кип. $145^\circ/0,4$ мм; из пентен-1-ола-3 (т. кип. $74-75^\circ/200$ мм, $n_D^{24} 1,426$, $d_4^{24} 0,842$, MR 26,17) получен этилглицерин, т. кип. $110-120^\circ/0,2$ мм, $n_D^{22} 1,471$, $d_4^{22} 1,13$; из 2,5 г 1-винилциклогексанола (т. кип. $56^\circ/12$ мм, $n_D^{21} 1,478$) получено 0,55 г кристаллич. пентаметилен- α -глицерина (т. пл. $107-108^\circ$), жидкая часть при перегонке дала 40% пентаметиленглицерина с т. кип. $140^\circ/0,1$ мм. Из 6 г винилфенилкарбинола (т. кип. $91^\circ/17$ мм, $n_D^{21} 1,545$, $d_4^{24} 1,020$) получено 3,5 г продукта с т. кип. $140^\circ/0,1$ мм, из которого получено 35% трибензоата, разделенного кристаллизацией (Prevost Ch., Lossen R., C. r. Acad. sci., 1934, 198, 659) на изомеры эритро- (т. пл. $148-148,5^\circ$) (40%) и трео- (т. пл. $115-117^\circ$) (60%). 4,08 г дивинилкарбинола дали 2,53 г DL-арабита, т. пл. $102-103^\circ$. После ацетилирования жидкой части (5 г) выделено 0,9 г кристаллич. пентаацетата арабита, ~ 3 г триацетата 1,2-ангидропентита (т. кип. $120^\circ/0,05$ мм, $n_D^{22} 1,46$, $d_4^{22} 1,2$; приведен рамановский спектр), и ~ 1,5 г жидкого, предположительно, пентаацетата ксилита, т. кип. $120^\circ/0,005$ мм, $n_D^{20} 1,4679$. При гидроксигировании дивинилгликоля (I) (средняя фракция с т. кип. $100,5^\circ/15$ мм) образуется дудцит (II) и DL-идит. При проведении опытов с диастереоизомерами I, разделенными на колонке с 80 теоретич. тарелками, показано, что фракция с т. кип. $101-101,5^\circ/14$ мм (мезо-изомер) дает II гораздо больше, чем фракция с т. кип. $99^\circ/13$ мм. Симметричный диметилдивинилгликоль (5 г) дал сироп и 0,05 г кристаллич. в-ва с т. пл. $223-228^\circ$. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 71593.

В. Векслер

77767. Синтезы арилглюкозидуроновых кислот. Марш, Левви (The synthesis of aryl glucosiduronic acids. Marsh C. A., Levvy G. A.), Biochem. J., 1958, 68, № 4, 617—621 (англ.)

Катализическим окислением арилглюкозидов газобразным O_2 в присутствии Pt (из PtO_2) получен ряд арилглюкозидуроновых к-т. Из водн. р-ра 2,16 г α -D-фенилглюкопиранозида (1 г Pt, pH 8—10, 90°, 1,5 часа) получено 1,35 г полуидрата α -D-фенилглюкопиранозидуроновой к-ты. Аналогично приготовлены дигидрат β -D-фенилглюкопиранозидуроновой к-ты, выход 27%, т. пл. $159-160^\circ$; моногидрат α -D-п-нитрофенилглюкопиранозидуроновой к-ты, выход 48%, т. пл.

$211-212^\circ$ (разл.; из водн. сп.), $[\alpha]_D^{24} +161^\circ$ (с 1; сп.); моногидрат β -D-фенилгалактопиранозидуроновой к-ты, выход 47%, т. пл. 173° (разл.; из воды), $[\alpha]_D^{24} -73^\circ$ (с 1; CH_3OH), и ее безводн. α -аномер, выход 28%, т. пл. $192-193^\circ$ (разл.; из этилацетата), $[\alpha]_D^{22} +156^\circ$ (с 1; вода); дигидрат β -D-о-нитрофенилгалактопиранозидуроновой к-ты, выход 26%, т. пл. $171-172^\circ$ (разл.; из воды), $[\alpha]_D^{22} -96^\circ$ (с 1; вода). Из 20 г борнеола и тетраацетил- α -D-глюкопиранозилбромид в хинелине ($105-110^\circ$, 2 часа) синтезирован α -D-борнилглюкопиранозид (I), т. пл. $142-144^\circ$ (из этилацетата), $[\alpha]_D^{23} +59^\circ$ (с 1,5; CH_3OH). Окислением I получен гидрат α -D-борнилглюкопиранозидуроновой к-ты, выход 27%, т. пл. $149-153^\circ$ (из водн. этилацетата), $[\alpha]_D^{23} +46^\circ$ (с 1; CH_3OH). Получены также моногидрат 2-дезоксид-2-ацетида- α -D-фенилглюкопиранозидуроновой к-ты (α -II), выход 29%, т. пл. $229-230^\circ$ (разл.; из воды), $[\alpha]_D^{20} +174^\circ$ (с 2; вода), и моногидрат β -II, выход 49%, т. пл. 183° (разл.; из сп.), $[\alpha]_D^{20} -17^\circ$ (с 1,5; вода). Установлено различие скоростей кислотного гидролиза α -II и β -II.

Г. Зарубинский

77768. Конденсация 2-нитроэтанола с D-альдопентозами. Соуден, Стробак (The condensation of 2-nitroethanol with the D-aldopentoses. Sowden John C., Strobach Donald R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 10, 2532—2533 (англ.)

В продолжение работ по конденсации 2-нитроэтанола (I) с альдопентозами (J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 3325) синтезировано 6 новых гептулоз. К 10 г D-арабинозы (II) в 24 мл I и 50 мл абс. CH_3OH прибавляют р-р 3 г Na в 50 мл абс. CH_3OH . Через 5 час. охлаждают до -20° , фильтруют, промывают эфиром и петр. эфиром, р-р осадка в 90 мл воды прибавляют по каплям в 8 мл H_2SO_4 и 10 мл воды при 0° и одновременно также по каплям 10 мл H_2SO_4 . Через 15 мин. р-р деионизируют и упаривают до сиропа. После затравки выделяют загрязненную D-глюко-гептулозу (III), выход 11,4%, очищаемую от примеси II обработкой 4 мл Br_2 в 300 мл воды в присутствии 20 г $NaCO_3$. Затравка фильтрата позволяет выделить 4,7% D-манно-гептулозы (IV) и 5,3% смеси III и IV. Из 5 г D-ксилозы (V) по той же методике, но с разрушением избытка V кипячением с 50 мл 0,2 н. HCl и затем с 8 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, получена 2:7-ангидро-D-идо-гептулопираноза (18,9%). Из D-рибозы по последней методике получают 2:7-ангидро- β -D-альтро-гептулопиранозу (седогептулозан), выход 4,8%. Из D-ликозы по методике, как для III, синтезируют D-галакто-гептулозу, выход 7,7%, и D-гало-гептулозу, выход 1,7%.

В. Зеленкова

77769. Гидрогенолиз углеводов. IV. 1:2-изопропилиден-D-глюкофураноза. Горин, Перлин (Hydrogenolysis of carbohydrates. IV. 1,2-O-isopropylidene-D-glucosufuranose. Gorin P. A. J., Perlin A. S.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 4, 661—666 (англ.)

Изучен гидрогенолиз 1:2-изопропилиден-D-глюкофуранозы- $C^{14}_{(1)}$ (I) при 180° и ~ 200 ат H_2 в диоксане с применением медно-хромового окисного катализатора. Главными продуктами р-ции являются 1,2-гександиол (II) (2,4%), смесь гексантириолов (6,5%), 1,2,3,6-гексантирол (III) (4,3%) и изопропилиден-идоза (IV) (4,2%); ~ 50% I возвращается. Смесь продуктов р-ции растворена в воде, экстрагирована $CHCl_3$, из водн. р-ра выделен III, т. пл. $95-97^\circ$; тетраацетат III, т. пл. $76-77^\circ$. Из экстракта, после удаления неизмененной I и гидролиза остатка, хроматографией на целлюлозе выделены IV и II, последний идентифицирован по результатам окисления HNO_3 и образованию кристаллич. производных. Смесь триолов не разделена, результаты окисления HNO_3 показали, что триолы в качестве главного структурного элемента содержат 1,2-диолгруппу, видимо, за счет

сп.); к-ты, —73° (с 1; л.; из ола и оные оконо-тата), и гид-выход (тата), и гидрат-роно-л.; из I, вы-с 1,5; отного иский пенто-он of w den Chem. нитро- Soc., K 10, 2 I при 5 час. ром и вляют одно-5 мин. После улозу обра-20 г 4,7% V. Из разру-и. HCl дро-Д-ослед-генту-лико-лакто-выход иконо-опили-ndroge-ene-D-Canad.

5,6-диола в I, так как смесь триолов и II содержит только 30% от исходной активности I. Гидрогенолиз связи С—О при C₃ и C₄ происходит легче, чем при C₅ и C₆. IV идентифицирована по фенилазону (ФО), т. пл. 171—172°, $[\alpha]^{27D} -13,8^\circ$ (с 1,0; C₅H₅N-сп.), который идентичен ФО I-сорбозы; 1-бензил-1-фенил-гидразов IV, т. пл. 113—115°, $[\alpha]^{27D} -19^\circ$ (с 1,2; сп.). Восстановлением IV NaBH₄ и последующим ацетилированием получен гексаацетат I-идита. Образование IV показывает, что имеет место обращение конфигурации C₅ при гидрогенолизе I. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 53977. Л. Михайлова

77770. Метилловые эфиры I-фукозы. Гардинер, Персивал (Methyl ethers of L-fucose. Gardiner J. G., Percival Elizabeth), J. Chem. Soc., 1958, Arg., 1414—1418 (англ.)

Обработкой I-фукозы 0,8%-ной HCl в CH₃OH при ~20° получена смесь α- и β-1-метилфукозидов, которая разделена на целлюлозной колонке (в метилэтил-кетоне, насыщенном водой). Из отдельных фракций выделены [указаны в-во, выход в %, т. пл. в °C (из CH₃OH), $[\alpha]^{18D}$ в воде]: β-1-метилфукофуранозид (β-I), 44, сироп, +112 (с 7,0); α-I, 20,6, 127—128, —108 (с 2,0), —115 (с 2,0; CH₃OH); α-1-метилфукопиранозид (α-II), 15,4, 158—159, —191 (с 2,0); β-II, 20, 126—127, +10,5 (с 1,0). Частичным метилированием β-I и α-II реактивом Пурди при 45° с последующим гидролизом (0,3 н. H₂SO₄, 100°) и разделением на целлюлозной колонке со смесью легкого бензина (т. кип. 100—120°) и n-C₄H₉OH (7:3), насыщенной водой, выделено 8 метилловых эфиров I-фукозы (ЭФ). Из β-I получены: 2,3,5-триметилловый ЭФ (III), сироп, выход 5,5%, n^{20D} 1,4452, $[\alpha]^{18D} +70^\circ$ (с 1,5; вода), +55° (с 1,4; сп.); 2,3-диметилловый ЭФ (IV), выход 17,5%, $[\alpha]^{18D} -97^\circ$ (с 3,0; вода). Идентифицирован по D-(—)-α,β-диметоксисульфидиамиду, т. пл. 278°, синтезированному из IV окислением NaJO₄ и далее бромом с получением промежуточного эфира, который превращен в диаמיד; 5-метилловый ЭФ, выход 7%, $[\alpha]^{18D} +28,3^\circ$ (с 0,8; вода), озон, т. пл. 190°; 2-метилловый ЭФ (V) выход 36%, т. пл. 151°, $[\alpha]^{18D} -87,2^\circ$ (с 1,4); 3-метилловый ЭФ (VI) выход 15%, т. пл. 109—110°, $[\alpha]^{18D} -97^\circ$ (с 4,2; вода), —60,8° (с 3,8; сп.), озон, т. пл. 175°; CH₃-глюкозид, $[\alpha]^{18D} -66^\circ$ (с 1,1; вода); смесь 2,5- и 3,5-диметилловых ЭФ выход 19%. Из α-II получены: 2,3,4-триметилловый ЭФ выход 5,5%; глюкозид, т. пл. 95—96°, $[\alpha]^{18D} -200^\circ$ (с 1,0; вода); 2,4-диметилловый ЭФ (VII) выход 11,5%, т. пл. 131—132° (из хлф-бэл.), $[\alpha]^{18D} -85^\circ$ (с 0,85; вода); 3,4-диметилловый ЭФ (VIII) выход 2,5%, $[\alpha]^{18D} -118^\circ$ (с 2,2; вода). Также выделены IV, V и VI. Определено отношение ЭФ к HJO₄. III и VII согласно их структуре не окисляются, из остальных ЭФ только VIII и смесь 2,5- и 3,5-диметилловых ЭФ восстанавливают почти теоретич. кол-во HJO₄. Л. М.

77771. Реакция 2:3-ангидрометилгексозидов с разбавленной серной кислотой. Бьюкенен (Reaction of methyl 2:3-anhydrohexosides with dilute sulphuric acid. Buchanan J. G.), Chemistry and Industry, 1958, № 22, 654—655 (англ.)

При действии 0,1 н. H₂SO₄ на 2:3-ангидро-4:6-бензилден-α-метилгулозид получена 3:6-ангидро-D-галактоза и следы идозы и галактозы. Аналогичный талозид дает преимущественно 3:6-ангидро-D-идозу (предположительно); это доказывает, что первоначально идет отщепление метоксила, а затем образование кольца 3:6. С 2:3-ангидроаллозидом и 2:3-ангидроманнозидом идет та же р-ция. В. Векслер

77772. Синтез, оптические и кристаллографические свойства метил-(метил-4-(метил-α-D-галактопиранозилуронат)-α-D-галактопиранозидуроната. Джи, Джонс, Мак-Криди (Synthesis and optical and crystallographic properties of methyl[methyl-4-O-

methyl-α-D-galactopyranosiluronate]-α-D-galactopyranosiduronate. Gee Mildred, Jones F. T., McCready R. M.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 620—629 (англ.)

Для изучения специфичности действия ферментов синтезирован диметилловый эфир 4-(α-D-метилгалактопиранозидоуронил)-α-D-метилгалактопиранозидоуронной к-ты (I эфир). Действием диазометана на 4-α-D-галактопираноуронил-α-D-метилгалактопиранозидоуроновую к-ту, выход 73%, т. пл. 120—121° (из этилацетата), $[\alpha]^{25D} +162,6^\circ$ (с 1; вода). Изучены оптич. и кристаллографич. свойства I. Г. Зарубинский

77773. Получение кремнивого производного сахарозы. Чжан, Хасс (Synthesis of a silicone derivative of sucrose. Chang Clarence D., Hass H. B.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 5, 773 (англ.)

Описан синтез октатриметилсилилового эфира сахарозы (I). 2,3 моля (CH₃)₃SiCl прибавляют по каплям в р-р 0,25 моля сахарозы (II) в 1,5 л C₅H₅N, смесь нагревают 2 часа при 80—85°, отгоняют C₅H₅N, остаток экстрагируют петр. эфиром и после обычной обработки выделяют неочищ. I, т. кип. 190—200°/0,02—0,05 мм, n^{20D} 1,4434, $[\alpha]^{20D} +3,47^\circ$ (с 50; бэл.). В воде I гидролизуетса с образованием II. Г. Мочарев

77774. О разложении альдозомеркапталей бромом. Вейганд, Бестман, Циман (Über die Spaltung von Aldosemercaptalen mit Brom. Weygand Friedrich, Bestmann Hans Jürgen, Ziemann Heinz), Chem. Ber., 1958, 91, № 5, 1040—1043 (нем.)

Меркапталы (I) сахаров легко разлагаются Br₂. Эта р-ция использована для получения ацилированных производных альдегидсахаров. Наиболее высокие выходы (75—80%) получены при применении 2 молей Br₂, продолжительность р-ции 5—10 мин. (~20°) в среде разб. CH₃COOH. Для разложения I пентабензоил-глюкозы требуется более высокая т-ра (50°) и применение 6 молей Br₂. Образующиеся серосодержащие соединения удаляют извлечением петр. эфиром. Из диэтилмеркапталей (II) D-маннозы получена D-манноза с выходом 74%, она выделена в виде фенилгидразона, т. пл. 199—200°. Из II тетраацетил-D-арабинозы получена 2,3,4,5-тетраацетил-аль-D-арабиноза, выход 75%, т. пл. 113—115° (из эф.-петр. эф.). Из II пентаацетил-D-глюкозы получена 2,3,4,5,6-пентаацетил-аль-D-глюкоза, выход 80%, т. пл. 119—120° (из ацетона-эф.-петр. эф., 2:1:3). Из II пентаацетил-D-галактозы получен этилполуацеталь 2,3,4,5,6-пентаацетил-аль-D-галактозы, т. пл. 134° (из сп.). Из II пентабензоил-D-глюкозы получен этилполуацеталь 2,3,4,5,6-пентабензоил-аль-D-глюкозы, выход 90%, т. пл. 76—81° (из абс. сп.-петр. эф.). Р-ция I с Br₂ использована для идентификации их на бумажных хроматограммах. Р-ритель пиридин-бутилацетат-вода (5:1:10). Проявители: А. 10 мл моноэтилового эфира диэтиленгликоля, 10 мл воды, 5 мл конц. HCl, 0,03 мл Br₂; Б. 1%-ный р-р метилоранжа в воде. Хроматограмму, высушенную при 100°, опрыскивают р-ром А и через 1 мин. р-ром Б, получают красные пятна на белом или слабо-розовом фоне. Л. Михайлова

77775. Метилирование меркапталей сахаров. I. Введение. Диэтилмеркапталей D-глюкозы. Даттон, Пейте (Methylation of sugar mercaptals. I. Introduction and D-glucose diethyl mercaptal. Dutton G. G. S., Yates K.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 3, 550—556 (англ.)

Работа поставлена с целью проверки данных о метилировании диэтилмеркапталей (ДЭМ) сахаров. Р-ция проводилась с ДЭМ D-глюкозы (I), D-маннозы (II), D-галактозы (III), L-арабинозы (IV). Установлено, что возможность метилирования зависит от растворимости ДЭМ и не зависит от т-ры (в интервале

методу
рации)
из
. На
выход
кипя-
е CO_2
в ва-
и. Из
азин
ируют
итро-
выход
зле-
и XI,
и XI,
и бо-
кова
-фос-
ай т.
es of
ates.
chem.

аноза
chem.
ил-5-
ста-
г I
к-те
в ва-
мид.
мент-
усти
влен
е на
р-на
обра-
уме,
pH
дукт
м и
а-со-
-6,4°
-а-D-
опи-
три-
и 1-
рабо-
48,2°
вием
ди-
из
2,07;
и IV
тра-
ова-
про-
воз-
фи-
(0°),
и с
5 г
ата
Дер-
при
не
фос-
лер
1,5-
фос-

фата α -D-рибофуранозы. Тенер, Кхорана (Phosphorylated sugars. VI. Syntheses of α -D-ribofuranose 1,5-diphosphate and α -D-ribofuranose 1-pyrophosphate 5-phosphate. Tener G. M., Khorana H. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1999—2004 (англ.). Исходное в-во 2: 3-циклокарбонат 5-дифенилфосфорил- β -бензил-D-рибофуранозид (I) получен из 3,32 г β -D-бензил-рибофуранозид в 50 мл $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и 3,38 г $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{POCl}$ (прибавление по каплям при размешивании), через 2 часа добавлена вода, р-р сгущен в вакууме, встряхивался с 1 н. NaOH, извлечен эфиром, экстракт промыт 5%-ным Na_2SO_4 , высушен Na_2SO_4 , получено 73% 5-дифенилфосфорил- β -D-бензил-рибофуранозид (сироп). 10,5 г последнего в среде $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ с р-ром COCl_2 в толуоле дали 8,56 г I, т. пл. 86—86,5° (из CCl_4), $[\alpha]_D^{20} -68,7$ (с 0,72; хлф.). Для получения 1,5-дифосфата α -D-рибофуранозы 2 г I превращали в бромид и последний фосфорилировали, как указано в пред. реф. После гидрирования к р-ру добавляли 10 мл 4 н. LiOH, р-р сгущали в вакууме, добавляли воду и нагревали 5 мин. при 50°, осадок удаляли, р-р пропускали через колонку с амберлитом IR-120 (пиридиновая форма), сгущали в вакууме и добавляли $\text{Ba}(\text{OH})_2$ до pH 8. Получено 1,65 г Ba-соли 1,5-дифосфата α -D-рибофуранозы (II). II на ионите превращали в тетрациклогексиламмониевую соль, очищенную осаждением эфиром из теплого метанольного р-ра, т. пл. 171—172° (разл.), $[\alpha]_D^{20} +20,8$ (с 0,43; вода). Для получения 1-пирофосфата-5-фосфата α -D-рибофуранозы, бромид, полученный из I, выдерживали 4 часа с 1,09 г триэтиламмонийтрибензилпирофосфата в C_6H_6 , р-р сгущали, возможно быстро производили гидрирование, добавляли 1 н. LiOH до pH 7, CH_3OH удаляли, добавляли LiOH до pH ~12, через 4 мин. р-р нейтрализовали разб. CH_3COOH . Продукт очищали на колонке из даукса, вымывали LiCl, сгущали и добавлением спирта осаждали Li-соль 1-пирофосфат-5-фосфата α -D-рибофуранозы (пентагидрат) (III), выход 75 мг. Во II и III примеси β -аномеров не обнаружено. Описано получение 2: 3-циклокарбоната 5-дифенилфосфорил- β -D-метилрибофуранозид (IV) действием $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{POCl}$ на 2: 3-циклокарбонат β -D-метилрибофуранозид в пиридине 18 час. при ~20°, выход 89%, т. пл. 66—67° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]_D^{20} -31,6$ (с 3,42; сп.). Однако IV не пригоден для синтеза II, так как вследствие устойчивости метоксидов требуются жесткие условия, вызывающие разложение. Синтетич. II и III оказались идентичными препаратами, полученным ферментативным путем. В. Бекслер 77779. Синтезы аминоксахаров. X. D-талозамин. Кун, Фишер (Aminozucker-Synthesen. X. D-Talosamin. Kuhn Richard, Fischer Hans), Liebigs Ann. Chem., 1958, 612, № 1—3, 65—67 (нем.). При кипячении D-ликозы с анилином в абс. спирте, последующем добавлении безводн. HCN (5°) и стоянии 16 час. (20°) получен нитрил N-фенил-D-галактозаминокислоты, выход 58%. Из маточного р-ра осаждением CHCl_3 выделен нитрил N-фенил-D-талозаминокислоты (I), выход 23%, т. пл. 124° (из сп.-этилацетата-хлф.), $[\alpha]_D^{25} -163$ (с 0,68; CH_3OH); —192° (с 0,61; $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Гидрированием I в 0,5 н. HCl над $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{BaSO}_4$ (27°, 3 часа) получен хлоридат D-талозамина (II), выход 37%, т. пл. 151—153° (из CH_3OH -сп.-этилацетата), $[\alpha]_D^{22} +3,4$ (3 мин.) → —5,7° (8 мин. — 10 час.; с 0,88; вода). Взаимодействием р-ра II в 80%-ном CH_3OH с CH_3COOAg и $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ получен N-ацетил-D-талозамин, выход 31%, $[\alpha]_D^{19} -11$ (с 1,2; вода), R_f 0,60 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ -этилацетат- CH_3COOH -вода, 5:5:1:3); 0,48 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ -вода; 3:2:1,5). Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 32571. Г. Зарубинский

77780. Самопроизвольное частичное дезацетилирование у производных глюкозамина. Эт в ё ш, Бор б а ш

(Eine spontane partielle Desacetylisierung bei Glucosamin-Derivaten. Ötvös L., Borbás A.), Acta phys. et chem. Szeged, 1957, 3, № 1—4, 151—157 (нем.).

Глюкозиды — производные глюкозамина (глюкозаминиды), содержащие 3-ацетильные группы, в спирт. р-ре, кроме известной миграции ацетила $\text{C}(3) \rightarrow \text{N}$, претерпевают самопроизвольное дезацетилирование у $\text{C}(3)$. Скорость р-ции уменьшается в ряду аглюконов: метил > этил > бензил, и в ряду р-рителей: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, и следует ур-нию 1-го порядка, если исключить начальный период (100—200 мин.), когда на величину константы влияет миграция ацетила. В случае бензилглюкозида это влияние минимально. Р-ция дезацетилирования, вероятно, относится к интрамолекулярному типу (так как в ней принимает участие только $\text{C}(3)$ -ацетил) и механизм ее близок к механизму р-ции миграции ацетила; она протекает через стадии образования циклич. амида-эфира ортоуксусной к-ты, из которого под действием спирта р-рителя образуются нестойкий алифатич. амид-эфир или кислотный эфир ортокислоты с группой $(\text{RO})(\text{CH}_2)(\text{OH})\text{C}$ (R — радикал спирта-р-рителя), расположенной у N или O, который отщепляет далее молекулу алкилацетата. Из 0,001 моля 4,6-диацетил- β -этил-D-глюкозаминида и 0,002 моля HCl в 15 мл абс. диоксана получают 0,26 г хлоргидрата, т. пл. 212—213° (разл.; из сп.), $[\alpha]_D^{20} -41$ (с 1,504; CH_3OH). Из 0,05 моля бромгидрата 3,4,6-триацетил- β -бензил-D-глюкозаминида (см. РЖХим, 1958, 1408) в 500 мл CHCl_3 с ~0,05 моля $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ при выпаривании получают 3,4,6-триацетил- β -бензил-D-глюкозаминид (I), выход 55%, т. пл. 141° (из эф.-хлф., 7:3), $[\alpha]_D^{20} -22$ (с 1; сп.). Из 1%-ного р-ра I или 2%-ного р-ра 3,4,6-триацетил- β -этил-D-глюкозаминида (II) или соответствующего CH_3 -производного (III) в абс. спирте получают при частичном сгущении р-ра в вакууме после 3-дневного стояния 4,6-диацетил- β -этил-D-глюкозаминид, выход 51% и 4,6-диацетил- β -бензил-D-глюкозаминид (IV), выход 66%, т. пл. 153°, $[\alpha]_D^{20} -59$ (с 1; сп.). Из III кристаллич. продукта не получено. К р-ру 0,0133 моля IV в 200 мл абс. спирта прибавляют 0,04 моля $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$; через 2 дня (20°) выделяют 4,6-диацетил-N-ацетил- β -бензил-D-глюкозаминид (V), выход 76%, т. пл. 163°, $[\alpha]_D^{20} -56$ (с 1,05; сп.). 3,4,6-триацетил-N-ацетил- β -бензил-D-глюкозаминид получают: а) из I с $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ в $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (1 день при 20°, 30 мин. при 100°), выход 98%, т. пл. 167° (из сп.), $[\alpha]_D^{20} -44$ (с 1; сп.); б) из IV или V тем же методом (3 или 4 часа при 100°), выход 81%. Приведены данные опытов по кинетике превращения I, II и III в среде различных спиртов. В. Зеленкова

77781. Структура изомальтозы и гентиобиозы.

Вулфром, Томпсон, Браунштейн (Structures of isomaltose and gentiobiose. Wolf from M. L., Thompson A., Brownstein A. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 2015—2018 (англ.).

Дано строгое доказательство наличия в изомальтозе (I) и гентиобиозе (II) 1→6-связи между D-глюкозными остатками; принимается, что I и II являются соответственно α - и β -аномерами. Исчерпывающим метилированием Са-соли гентиобионовой к-ты (из II) получен метиловый эфир октаметилгентиобионовой к-ты (III), т. кип. 175—180°/0,02 мм, $[\alpha]_D^{24} +3$ (с 4,2; хлф.), $n_D^{25} 1,4589$. Гидролизом III получено 96% 2,3,4,6-тетраметил- α -D-глюкозы (IV) и из остатка после окисления HNO_3 получен диметиловый эфир 2,3,4,5-тетраметил-D-сахарной к-ты (V). Аналогично получены Са-соль изомальтобионовой к-ты и далее метиловый эфир этой к-ты (VI), т. кип. 185—190°/0,05 мм, $[\alpha]_D^{18} +114,4$ (с 4,6; хлф.). Из VI получено 84% IV и 66% V. Строение I доказано также гидролизом гентаметил- β -метилизомальтозида (VII), $n_D^{25} 1,4623$, $[\alpha]_D^{30} +80,7$ (с 3,8; хлф.), полученного исчерпывающим метилиро-

ванием гептаацетил-β-метилизомальтозида. Из VII получены IV и 2,3,4-триметил-D-глюкоза. Описано получение I и II из продуктов кислотной реверсии D-глюкозы. В. Векслер

77782. Строение камеди *Acacia sundra*. Часть I. Природа содержащихся в ней сахаров и строение альдобиноуроновой кислоты. Мекерджи, Шривастава (The structure of *Acacia sundra* Bum. Part I. Nature of the sugars present and structure of the aldobiouronic acid. Mukherjee S., Shrivastava A. N.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 10, 2536—2538 (англ.)

При гидролизе камеди *Acacia sundra* хроматографией на бумаге обнаружены D-галактоза (I), L-арабиноза (II), L-рамноза в соотношениях 3:2:1, следы ксилозы и глюкуроновой к-ты. При автогидролизе камеди, водн. р-р которой имеет кислую р-цию, получена также альдобиноуроновая к-та (III). Строение III доказано метилированием и последующим гидролизом (получены эквимольные кол-ва 2,3,4-триметил-D-галактозы и 2,3,4-триметил-D-глюкуроновой к-ты). Сделан вывод, что III имеет структуру 6-β-D-глюкопираноурионил-D-галактозы. При окислении камеди периодатом обнаружено (хроматографией на бумаге), что часть I и II не окисляется, что, вероятно, связано с сильно разветвленной структурой камеди или наличием 1:3-глюкозидных связей, которые препятствуют окислению.

Л. Михайлова

77783. Химическое строение аскарилозы. Фуке, Полонская, Ледерер (Structure chimique de l'ascarylose. Fouque Claudine, Polonsky Judith, Lederer Edgar), Bull. Soc. chim. biol., 1958, 40, № 2—3, 315—325 (франц.; рез. англ., нем.)

Установлено, что аскарилоза (I) — сахар, полученный кислотным гидролизом трех аскарозидов А, В, С (см. РЖХимБх, 1957, 24605), представляет собой неразветвленную 3,6-дидезоксиальдозу (3-дезоксиметилпентозу), C₅(2) имеет Γ-конфигурацию. Положение дезоксигруппы определено на основании результатов окисления HJO₄ I (израсходованы 2 моля HJO₄ образовалось по 1 молю HCOOH и CH₃CHO) и аскарилита (II) (получен 1 моль CH₃O на 1 моль II), а также по ранее определенной группировке CH₃CH(OH)C(OH) при окислении I. II получен восстановлением I NaBH₄ т. пл. 114—115° (из ацетона), [α]_D²⁰ +33° (с 0,48; вода). Отсутствие разветвления цепи углеродных атомов у I доказано двумя путями: 1) I окислена Ag₂O до лактона C₆H₁₀O₄, окислением последнего HJO₄ получен CH₃CHO, яблочная к-та (III) и молочная к-та, образовавшаяся декарбоксилированием III. 2) Тритилированием II избытком тритилхлорида получен только монотритиласкарилит (IV), т. пл. 144—146°, что указывает на наличие у II одной первичной OH-группы. В аналогичных условиях I не тритилируется. Окислением IV 1 молю HJO₄ с последующим восстановлением NaBH₄ получен (C₆H₅)₃COH₂CCN(OH)-CH₂CH₂OH (V), тритилированием V синтезирован C₆H₅COSCH₂CH(OH)CH₂CH₂OC(C₆H₅)₃ (VI), т. пл. 178—180°, [α]_D²⁰ —4° (с 0,92; бзл.), нестойкий в присутствии следов к-ты. Для подтверждения строения VI синтезирован L-2-окси-1,4-дитритилоксибутан (VII), исходя из L-яблочной к-ты. Восстановлением последней LiAlH₄ получен L-1,2,4-триоксибутан (VIII), [α]_D²⁰ —22° (с 10,01; сл.). Тритилирование VIII привело к VII, т. пл. 176—178°, [α]_D²⁰ +4° (с 6,07; бзл.). Рацемат (IX), полученный из недеятельной яблочной к-ты тем же путем, имел т. пл. 166—168°, смесь VII, IX и VI не дала депрессии т-р плавления, ИК-спектры одинаковы. Таким образом VI, полученный из II, является оптич. антиподом VII, отсюда I имеет D-конфигурацию C₂(2); конфигурация C₄(4) и C₅(5) еще не установлена.

Л. Михайлова

77784. О строении трисахарида сока топинамбура. Роминский И. Р., Сушкова А. С., Ильина А. В. Укр. хим. ж., 1958, 24, № 2, 236—239

Из сока топинамбура выделены сопровождающие инулин фруктозаны, растворимые в 85%-ном спирте, и разделены на целлюлозной колонке с помощью смеси *m*-C₆H₅OH, спирта и 1%-ного водн. р-ра NH₃ (33:3:7). Выделенный трисахарид (ТС) состоит из глюкозы и 2 молей фруктозы. При исчерпывающем метилировании ТС и последующем гидролизе обнаружены тетраметилфруктоза, тетраметилглюкоза и 3,4,6-триметил-β-г-фруктофураноза. Сделан вывод, что ТС представляет собой глюкопиранозидо-(1→2)-β-D-фруктофуранозидо-(1→2)-фруктофуранозид.

Л. Михайлова

77785. Синтез 2-β-D-ксилопиранозил-L-арабинозы и ее выделение при частичном гидролизе гemicеллюлозы эспарто. Аспиналл, Феррьер (The synthesis of 2-β-D-xylopyranosyl-L-arabinose and its isolation from the partial hydrolysis of esparto hemicellulose. Aspinall G. O., Ferrier R. J.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1501—1505 (англ.)

9,2 г 3:4-изопропилиден-β-L-бензиларабопиранозид, 15 г Ag₂CO₃, 40 г CaSO₄ встряхивали в C₆H₆, прибавляли 3 г йода, а затем медленно р-р 11,1 г 2,3,4-триацетил-α-D-ксилопиранозилбромида в 100 мл C₆H₆. Полученный сироп хроматографировали на Al₂O₃. Вымыванием смесью петр. эфир-C₆H₆ (1:1) выделено 1,8 г 3:4-изопропилиден-2-(2,3,4-триацетил-β-D-ксилопиранозил)-β-L-бензиларабопиранозид (I). Одновременно выделен частично ацетилированный диоксилибензиларабопиранозид (II), β-L-бензиларабопиранозид, 2,3,4-триацетил-D-ксилоза и неидентифицированный дисахарид. I действием CH₃ONa превращен в 3:4-изопропилиден-2-β-ксилопиранозил-β-L-бензиларабопиранозид (III), последний гидролизом превращен в моногидрат 3:4-изопропилиден-2-β-D-ксилопиранозил-L-арабинозы (IV), а IV нагреванием (40 мин., 100° с 0,005 н. щавелевой к-той в тригидрат 2-β-г-ксилопиранозил-L-арабинозы. (V). При дезацетилировании II получен ди-β-D-ксилопиранозил-β-L-бензиларабопиранозид (VI); строение VI подтверждено метилированием и окислением периодатом. V выделен также из продуктов частичного гидролиза гemicеллюлозы эспарто (РЖХим, 1957, 74520) методом хроматографии на бумаге. Свойства полученных в-в (перечисляются в-во, т. пл., р-ритель для кристаллизации, [α]_D²⁰ при 18 ± 2): I, 110—111, петр. эф. сп., +71° (с 1; хлф.); +78° (с 1; CH₃OH); II, 154—155, сп., +38° (с 1, хлф.); III, 216—217, CH₃OH, +132° (с 1; CH₃OH); IV, 141—143, +53° (с 0,7; вода); V, 96—98, водн. сп., +31,5° (с 1,5; вода); VI, 261—263°, водн. сп., —.

В. Векслер

77786. Продукты гидролиза метилированного арабиноксилотригана и арабиногалактомонометилглюконооксилотригана из початков кукурузы. Уислер, Лаутербак (Hydrolysis products from methylated arabinoxyloglycan and arabinogalactomono-O-methylglucuronoxylglycan of corn cobs. Whistler Roy L., Lauterbach G. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1987—1990 (англ.)

Изучено строение двух полисахаридов, выделенных ранее из початков кукурузы: арабиноксилотригана (I) и арабиногалактомонометилглюконооксилотригана (II) (см. РЖХим, 1956, 16181). Оба полисахарида подвергнуты исчерпывающему метилированию, затем метанолизу и гидролизу. Хроматографией на бумаге из I выделены 2,3,5-триметил-L-арабиноза (III), 3,5-диметил-L-арабиноза (IV), 2,3,4-триметил-D-ксилоза (V), 2,3-диметил-D-ксилоза (VI) и 2-метил-D-ксилоза (VII) в мол. отношениях 2:3:2:26:4. Из II получены: III—VII, D-ксилоза, 2,3,4,6-тетраметил-D-галактоза

и метилированная альдобуируновая к-та (VIII) в отношениях 2:4:2:16:8:1:1:5. VIII превращена в метиловый эфир, восстановлена LiAlH_4 и гидролизвана, после чего хроматографией на бумаге обнаружены 2,3,4-триметил-Д-глюкоза и 2,3-диметил-Г-ксилоза. Таким образом I имеет линейное строение из остатков ксилозы, соединенных в положении 1→4, с четырьмя боковыми цепями, состоящими из 7 остатков на каждые 30 остатков ксилозной цепи. Остатки L-арабинозы находятся в боковых цепях, так как она выделяется первой при гидролизе. II имеет сильно разветвленное строение. Л. Михайлова

77787. Строение лакто-N-фукопентаозы II. К исследованию специфичности групповых веществ крови. Кун, Бер, Гауэ (Die Konstitution der Lacto-N-fucopentaose II. Ein Beitrag zur Spezifität der Blutgruppensubstanz Lea. Kuhn Richard, Baer Hans Helmut, Gauhe Adeline), Chem. Ber., 1958, 91, № 2, 364—374 (нем.)

Исследовано строение лакто-N-фукопентаозы II (I), второго изомерного пентасахарида, входящего в состав женского молока. Каждый изомер состоит из 1 моля Г-глюкозы, 2 молей Д-галактозы, 1 моля N-ацетил-Д-глюкозамина и 1 моля L-фукозы. I отличается от изомера I отрицательной р-цией с *n*-диметиламинобензальдегидом (р-ция Морган — Эльсона) и наличием серологич. действия подобно в-вам группы крови Lea. Выделение I описано раньше (РЖХим, 1958, 11407), он аморфен, водн. р-ры показывают небольшую мутаротацию: $[\alpha]_D^{20} -28,4$ (5 мин.) → $-30,4^\circ$ (постоянное, с 2,4; вода). Для выяснения строения I проведен его частичный гидролиз 0,1 н. щавелевой к-той (98°, 20 мин.), выделена L-фукоза (II) и лакто-N-тетраоза (III) с выходом 75—80% (неочищ.) и 48% чистого в-ва $[\alpha]_D^{25} +36^\circ \rightarrow +24^\circ$ (постоянное, с 0,5; вода). По свойствам (ИК-спектр, линия Дебай — Шерера) по хроматограмме на бумаге III идентична с лакто-N-тетраозой, содержащейся в свободном виде в женском молоке (РЖХим, 1954, 23491). Строение III известно (РЖХим, 1957, 44652). Для решения вопроса о связи II с III I подвергнута восстановлению KBH_4 (в воде, $\sim 20^\circ$), получен лакто-N-фукопентаит II (IV), т. пл. 205—210°, $[\alpha]_D^{22} -46^\circ$ (с 0,5; вода). IV полностью прометилован $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ при 0° , получен гексадекаметилактон-N-фукопентаит II (V), выход 92%; после очистки хроматографированием на Al_2O_3 (в CCl_4) и вымыванием $\text{CCl}_4 + 1\% \text{CH}_3\text{OH}$ т. пл. 119—120° (из смеси бзл. и циклогексана), $[\alpha]_D^{21} -58^\circ$ (с 0,5; хлф.). Гидролизом V 1 н. H_2SO_4 (кипячение 12 час.) после соответствующей обработки получен р-р, в котором хроматографией на бумаге (нисходящая, проявитель анилинбифталат) обнаружены: 2,3,4-триметил-L-фукоза (VI) или 2,3,4,6-тетраметилгалактоза (VII) (R_f 0,86, хроматографией они не разделяются), 2,4,6-триметил-Г-галактоза (VIII) (R_f 0,79) и 6-метилглюкозамин (IX) (R_f 0,43); в качестве свидетелей применены известные препараты. Кроме того, выделен 1,2,3,5,6-пентаметил-Г-сорбит (X), $n_D^{20} 1,4440$, $[\alpha]_D^{23} -7,5^\circ$ (с 0,5; абс. сп.). VI, VII, VIII, IX выделены как таковые или в виде производных: VI в виде 2,3,4-триметил-α-метил-L-фукозида, т. пл. 99°, $[\alpha]_D^{22} -212^\circ$ (с 0,08; вода); VII в виде анилида, т. пл. 188—190°, VIII как таковая, т. пл. 99—100°; IX в виде хлоргидрата, $[\alpha]_D^{23} +91,5^\circ$ (10 мин.) → $+70,5^\circ$ (конечное, с 1; вода). 2,4-диметилгалактоза и 2,6-диметилгалактоза не обнаружены, присутствия их можно было бы ожидать, если бы остаток фукозы был соединен с одной из OH-групп остатка галактозы. Авторы считают, что I имеет строение, отвечающее β-Д-галактопиранозил-(1 → 3)-[α-L-фукопиранозил(1 → 4)]-2-дезоксид-2-ацетиламино-β-Д-глюкопиранозил(1 → 3)-β-Д-га-

лактопиранозил-(1 → 4)-Д-глюкопиранозе. В пользу α-глюкозидной связи L-фукозного остатка говорит сильное левое вращение I. Л. Михайлова

77788. Строение слизи *Tukhmalanga* (*Salvia aegyptica*). Часть I. Природа содержащихся в слизи сахаров и структура альдобуируновой кислоты. Чаттерджи, Мекерджи (The structure of tukhmalanga (*Salvia aegyptica*) mucilage. Part I. Nature of sugars present and the structure of the aldobiouronic acid. Chatterjee A. K., Mukherjee S.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 10, 2538—2540 (англ.)

При кислотном гидролизе слизи семян *Salvia aegyptica* (семейство Labiatae) хроматографией на бумаге обнаружены: L-рамноза (I) (62,8%) L-арабиноза (0,85%), Д-галактоза (II) (0,74%) и Д-галактуроновая к-та (III). Частичным гидролизом выделена также альдобуируновая к-та (IV), дающая при дальнейшем гидролизе III. IV превращена в метиловый эфир, далее восстановленный KBH_4 в дисахарид, давший при гидролизе I и II. Таким образом, IV состоит из галактопирануоуроновой к-ты, соединенной в положении $\text{C}_{(1)} \rightarrow \text{C}_{(2)}$ с I. Этот вывод подтвержден окислением продуктов гидролиза полностью метилированной IV, причем выделены 3,4-диметил-L-рамнолактон и 2,3,4-триметилслизевая к-та (выделена в виде диметилевого эфира, т. пл. 101°). Л. Михайлова

77789. Структура арабогалактана из белой канадской ели (*Picea glauca* (Moench) Voss). Адамс (Structure of an arabogalactan from white spruce (*Picea glauca* (Moench) Voss). Adams G. A.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 5, 755—762 (англ.)

Водорастворимый полисахарид (I) из *Picea glauca* истощивающе метилировали и гидролизовали 8%-ной HCl в CH_3OH . Хроматографич. разделением на целите выделены 2,3,5-триметил-L-арабиноза, 2,3,4,6-тетраметил-Д-галактоза, 2,3,4-триметил-Г-галактоза, 2,6-диметил-Д-галактоза, 2,4-диметил-Д-галактоза, 2,3-диметил-Г-ксилоза и монометилксилоза в мол. отношениях 12:29:34:0,5:45:5:1. При окислении I расходуется 1,18 моля NaIO_4 на $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, образуется 0,56 моля HCOOH ; после гидролиза продукта окисления обнаружена только Д-галактоза. Делается вывод, что I является сильно разветвленным арабогалактаном, в котором остатки Д-галактопиранозы связаны в положениях 1→6 и 1→3. L-арабиноза содержится в фуранозной форме в виде невосстанавливающих концевых групп. Глюкозидные связи имеют главным образом β-конфигурацию. Имеется небольшая примесь ксилана обычного типа; не исключена возможность примеси галактана. В целом I по структуре аналогичен арабогалактанам из других древесных пород. В. В.

77790. Химический синтез полисахаридов. Часть II. Химический синтез нигерозы. Хак, Уилан (The chemical synthesis of polysaccharides. Part II. The chemical synthesis of nigerose. Haq S., Whelan W. J.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1342—1346 (англ.)

10:4:1:2; 5:6-диизопропилиден-3-натрий-Д-глюкофуранозы и 14,5 г 3,4,6-триацетил-1-хлор-β-Д-глюкопиранозы в среде толуола встраивали 48 час. и кипятили 11 дней. Р-р фильтровали, упаривали, остаток растворяли в 0,5 н. водно-ацетоновом NaOH , выдерживали 48 час. при 0° , нейтрализовали. Выделенные хроматографически фракции, содержащие изопропилиденпроизводные (4,7 г) нагревали с 0,01 н. H_2SO_4 (15 мин., 100°), затем хроматографией на угле-целите и далее на бумаге выделяли 0,231 г (1,8%) нигерозы (3-α-Д-глюкопиранозил-Д-глюкозы) (I). β-Октаацетат, полученный из I, имел т. пл. 151—152° (из сп.), $[\alpha]_D^{20} +84^\circ$ (с 0,42; хлф.). Деацетилированием октаацетата получена I, $[\alpha]_D^{20} +135^\circ$ (с 0,08; вода). Кроме I, выделены койбиоза, трегалоза (α,α-изомер) и неизвешенный

дисахарид (II), возможно, 5-α-глюкозилглюкоза. II имеет $[\alpha]_D^{20} +83^\circ$ (с 0,03; вода), R_f и M_g такие же, как у изомальтозы; октаацетат, т. пл. 192° , $[\alpha]_D^{20} +30^\circ$ (с 0,07; хлф.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 51357. В. Векслер

77791. О действии хлорной кислоты и уксусного ангидрида на ацетилглюкозиды. Простое получение гептаацетилглюкозы. Бредерек, Вагнер, Хагеллох, Фабер (Über die Einwirkung von Percloresäure/Acetanhydrid auf Acetylglucoside. Eine einfache Darstellung von Heptaacetylglucose. Bredereck Hellmut, Wagner Adolf, Hageloch Günter, Faber Gerhard), Chem. Ber., 1958, 91, № 3, 515—525 (нем.).

Исследована р-ция взаимодействия ацетатов α- и β-алкил и арилглюкозидов, а также некоторых ди- и полисахаридов с HClO_4 и $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Установлено, что тетраацетат алкил-(R)-β-D-глюкопиранозидов (Ia—в, где a R = CH_3 , b R = C_2H_5 , в R = *изо*- C_3H_7 , г R = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) в одинаковых условиях (2,5 г I, 4 капли 66%-ной HClO_4 , 25 мл $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, 40° , 24 часа) образуют гептаацетил-D-глюкозу (II), т. пл. $121-122^\circ$, $[\alpha]_D^{20} +7,9^\circ$. Выходы II: из Ia 35%, из Ib 6%, из Iv 19%, из Ig 80%. Взаимодействие Ig с HClO_4 и $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ является простым и лучшим методом получения II. Увеличение кол-ва HClO_4 и повышение т-ры не влияют на выход и течение р-ций. В противоположность алкилглюкозидам тетраацетилфенил-β-D-глюкопиранозид не изменяется в принятых условиях, но при увеличении кол-ва HClO_4 (1 мл) переходит почти количественно в пентаацетил-α-D-глюкопиранозу (III), т. пл. 110° , $[\alpha]_D^{20} +0,74^\circ$. При действии 0,5 экв HClO_4 - $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ на $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{I}$ наряду с изоктилперхлоратом (димеризация трет-бутилкатиона в изоктилкатион) получают 83% пентаацетил-β-D-глюкопиранозы (IV), т. пл. 132° , $[\alpha]_D^{20} +5,5^\circ$, а при повышенной конц-ии HClO_4 до 1 экв 90%. III Аналогично протекает расщепление $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{I}$, димеризации тритила не происходит, для р-ции требуется 1 экв HClO_4 (стехиометрич. кол-во), получают 80% IV, а при повышении конц-ии HClO_4 80% III. 6-триметилтетраацетил-β-D-глюкопираноза под действием 1 экв HClO_4 переходит в IV, а при избытке HClO_4 превращается в III. 6-триметил-2,3,4-триацетил-триметил-β-D-глюкозид также дает при стехиометрич. кол-ве HClO_4 IV, а при избытке его III. Из α-глюкозидов во всех случаях получен III. При обработке 1,6-дигитрил-3,4,5-триацетилкетог-фруктозы HClO_4 (2 экв) получено 75% пентаацетилкетог-фруктозы, т. пл. $68-69^\circ$, $[\alpha]_D^{20} +34,8^\circ$. Аналогичная обработка 1,6-дигитрил-2,3,4-триацетил-г-фруктофуранозы дала 79% пентаацетил-г-фруктофуранозы, т. кип. $155^\circ/0,005$ мм, $[\alpha]_D^{20} +38,3^\circ$. Если исходными в-вами являются тетраацетаты α-D-глюкозидов, то в зависимости от состава аглюкона (R) получают II или III: из Ia выход 80% III, из Ib 8% III, из Iv 5% II, из Ig 82% II. Из 4,6-бензилден-2,3-дибензоилметил-α-D-глюкозида (V) (100 г V, 15 капель HClO_4 , 40° , 12 час.) получена 1,4,6-триацетил-2,3-дибензонил-α-D-глюкоза, выход 58%, т. пл. 171° (из CH_3OH 2 раза), $[\alpha]_D^{20} +131^\circ$. Целлобиоза, мальтоза и лактоза не изменяются при каталитич. действии HClO_4 . Увеличение кол-ва HClO_4 и продолжительности р-ции (40° , 72 часа) приводит к получению из октаацетилцеллобиозы и октаацетилмальтозы III с выходом 75%. Из октаацетиллактозы получено 70% III и 40% пентаацетил-α-D-галактопиранозы, т. пл. 93° , $[\alpha]_D^{20} +105,3^\circ$; из целлюлозы и крахмала 60% III, из октаацетилсахарозы при каталитич. кол-ве HClO_4 р-ция проходит на 50% (0° , 50 час.), получают 85% III и 75% пентаацетил-г-фруктофуранозы (α,β-смесь). Авторы считают, что катализатором в смеси HClO_4 - $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ является протонированный уксусный ангидрид $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{OH}^+$ или ацетилкатион

CH_3CO^+ , или протонированная уксусная к-та $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$. Данное положение подтверждено результатами опытов с ацетилперхлоратом (из 0,6 г AgClO_4 в 25 мл $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ и 0,2 мл CH_3COCl) в качестве катализатора при р-циях с Ig и Iv. В этом случае продукты р-ции и выходы идентичны с получаемыми при р-ции с HClO_4 - $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Предложен механизм р-ции на примерах распада $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{I}$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{I}$ под действием CH_3CO^+ . Уд. вращение определено в CHCl_3 . Л. Михайлова

77792. Исследования в области окисления флоридозидов. III. Окисление молекулярным кислородом 5-глюкозида 1,3,4,5-тетраоксibenзола (оксифлоридозид-1). IV. Иницирование окисления флоридозидов воздухом, малыми количествами перекиси водорода. Нейман, Леонгр, Лаволле (Recherches sur l'oxydation du phloridzozide. III. Oxydation par l'oxygene moléculaire du glucoside-5 du tétrahydroxy-1,3,4,5 benzène (oxyphloridzozide-1). IV. Initiation de l'oxydation à l'air du phloridzozide par de petites quantités d'eau oxygénée. Neumann Joseph, Lehongre Geneviève, Lavollay Jean), Bull. Soc. chim. biol., 1958, 40, № 2—3, 327—346 (франц.; рез. англ., нем.).

С помощью манометрич. метода Варбурга (30°) исследована р-ция окисления 5-глюкозида 1,3,4,5-тетраоксibenзола (I) кислородом воздуха. Установлено, что начальная скорость (первые 5 мин.) окисления I пропорциональна pH среды и конц-ии I и ускоряется в присутствии Cu^{2+} . Влияние Cu^{2+} исследовано с 1,16 M р-ром I pH 4,4, конц-ии Cu^{2+} в г-атом/л: 10^{-5} , $2 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$ (в γ на 1 мл: 0,6, 13, 26), поглощение O_2 за первые 5 мин. в мл: 5 (столько же поглощено контрольным р-ром), 32, 46. При pH 8,2 и конц-ии Cu^{2+} 13 γ на 1 мл первые 5 мин. наблюдается ускорение окисления, затем замедление, в конце р-ции объем поглощенного O_2 меньше, чем в контрольном опыте. Р-ция окисления I сопровождается образованием H_2O_2 (0,3 моля на 1 моль I). Приведены кривые скорости поглощения O_2 в зависимости от условий опыта. С помощью манометрич. метода Варбурга исследовано влияние H_2O_2 на окисление флоридозидов (I) кислородом воздуха. Добавка небольших кол-в H_2O_2 к цел. р-ру I каталитически ускоряет окисление I. На моль I поглощается немного более 1 моля O_2 . В качестве продукта окисления образуется красный оксифлоридозид-2 (II), вторичный продукт, по-видимому, хинон, образующийся при окислении первичного продукта 5-глюкозида 1,3,4,5-тетраоксibenзола (оксифлоридозид-1) (III). III оказывает такое же иницирующее действие на окисление I, как и H_2O_2 . В обоих случаях р-ция идет по типу псевдо-энзиматич. р-ции, зависит от pH среды, останавливается катализой. Механизм р-ции окисления I: $\text{I} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{III} + \text{флоретиновая к-та}$; $\text{III} + \text{O}_2 \rightarrow \text{II} + \text{H}_2\text{O}_2$. Окисление I каталитически ускоряется в присутствии аскорбиновой к-ты (IV), что объясняется образованием H_2O_2 при окислении IV в условиях р-ции. Приведены кривые поглощения O_2 при окислении I в зависимости от условий опыта. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 60725. Е. Алексеева

77793. О фенолглюкозидах. Сообщение 10. О расщеплении различных о- и п-алкилфенол-β-D-глюкопиранозидов эмульсионным мидалем. Вагнер (Über die Spaltbarkeit verschiedener o- und p-Alkylphenol-β-D-glucopyranoside durch Mandel-Emulsion. 10. Mitteilung. «Über Phenolglykoside». Wagner Günter), Arch. Pharmazie, 1958, 291/63, № 5, 256—263 (нем.).

По известному методу (Robertson A., Waters R., J. Chem. Soc., 1931, 1881) синтезированы о- и п-алкилфенол-β-D-глюкопиранозиды (АФГ) $\text{RC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}_5$.

Пример: смесь 10 г *n*-пропилфенола, 30,2 г α -ацетобромглюкозы, 8,5 г Ag_2O и 45 мл хинолина оставляют 1 час в вакуум-эксикаторе, прибавляют 100 мл лед. CH_3COOH , центрифугируют, осадок извлекают 2×50 мл CH_3COOH , р-р выливают в 800 мл ледяной воды, осадок тетраацетилакилфенолглюкозида (ТАФГ) отделяют, перекристаллизовывают из CH_3OH . Дезацетилируют р-ром CH_3ONa в CH_3OH , перекристаллизовывают АФГ из воды; в случае орто-изомеров ТАФГ не очищали. Свойства пара-изомеров ТАФГ (перечисляются R, выход в %, т. пл. в $^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20}$ в хлф.): *n*- C_3H_7 , 40, 140,5—141,5, —16,5; *n*- C_4H_9 , 35, 123—124, —15,8; *изо*- C_5H_{11} , 30, 130—132, —13,7. Свойства АФГ (перечисляются R, т. пл. в $^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20}$ в CH_3OH , R, в смеси *n*-бутанол-ксилол- CH_3COOH -вода, 2:8:2:8, R, в смеси тех же р-рителей 4:6:2:8, относительная скорость расщепления эмульсином: H, —, —, 0,05, 0,29, 0,19; *о*- CH_3 , —, —, 0,15, 0,50, 5,66; *н*- CH_3 , —, —, 0,13, 0,49, 0,18; *о*- C_2H_5 , —, —, 0,32, 0,70, 4,77, *н*- C_2H_5 , —, —, 0,30, 0,68, 0,21; *о*-*n*- C_3H_7 , 153—154, —63,7 (18 $^\circ$), 0,53, 0,81, 2,69; *н*-*n*- C_3H_7 , 143,5—144,5, —58,2 (18 $^\circ$), 0,51, 0,80, 0,28; *о*-*n*- C_4H_9 , 140—141, —56,8 (20 $^\circ$), 0,70, 0,88, 2,79; *н*-*n*- C_4H_9 , 151—152 (т. размягч. 142—144 $^\circ$), —56,9 (18 $^\circ$), 0,66, 0,84, 0,36; *о*-*изо*- C_5H_{11} , 121—123, —58,4 (24 $^\circ$), 0,77, 0,90, 1,37; *н*-*изо*- C_5H_{11} , 169—171 (т. размягч. 124 $^\circ$), —, 0,72, 0,87, —. Выходы орто-изомеров АФГ в %: *n*- C_3H_7 , 20; *н*- C_4H_9 , 15; *изо*- C_5H_{11} , 15. Расщепление АФГ эмульсином (салицин-фактор 0,35) производили при 37 $^\circ$ и pH 5, конция АФГ 0,25%. Пара-изомеры расщепляются значительно медленнее орто-изомеров. Скорость расщепления орто-изомеров с возрастанием R уменьшается (при переходе от C_3H_7 к C_4H_9 не изменяется), а пара-изомеров несколько возрастает. Пара-изомеры АФГ расщепляются медленнее глюкозидов *n*-оксифенилакилкетон и глюкозида метилового эфира *n*-оксифенил-ной к-ты (скорость расщепления 2,42); следовательно, О-атом в пара-положении к глюкозидной связи облегчает присоединение фермента к субстрату. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 57545. В. Векслер

77794. Биогенез веществ древесной сердцевин и коры. I. Новый глюкозид таксифолина. Гергердт, Гольдшмид (Biogenesis of heartwood and bark constituents. I. A new taxifolin glucoside. Hergert H. L., Goldschmid O.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 5, 700—704 (англ.)

Из сухой древесины *Pseudotsuga menziesii* извлечением ацетон- CH_3OH (1:5) с последующим хроматографированием из воды на бумажной колонке выделен 3'- β -глюкозид таксифолина (I), выход 0,04%, аморфный, т. пл. 203—205 $^\circ$, $[\alpha]_D^{25}$ —23 $^\circ$ (с 0,3; вода), расщепляется эмульсином. Кипячением 0,4 г I с 100 мл 15%-ного водн. р-ра NaHSO_3 (3 часа) получен 3'- β -глюкозид кверцетина (II), выход 0,3 г, т. пл. 216 $^\circ$ (испр., из ацетона-воды, 1:3). Метилированием $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$ в ацетоне II превращен в его тетра-О-метилловый эфир, выход 150 мг (из 250 мг II), т. пл. 219—220 $^\circ$ (из 50%-ного сп.), при гидролизе водно-спирт. р-ром H_2SO_4 образует 3,4',5,7-тетра-О-метилкверцетин (III); ацетат III, т. пл. 215—216 $^\circ$ (из CH_3OH). Хроматографически в древесине, камбии и иглах (листьях) *P. menziesii* обнаружены таксифолин (IV), а также следы II и кверцетина и (в иглах) другие, не описанные ранее флавоноловые глюкозиды; I и IV содержатся также в *Cedrus atlantica* var. *glauca*, *Larix occidentalis*, *Picea sitchensis* и *Thuja plicata* (приводится таблица распределения в тканях). Следы I найдены в иглах *Tsuga heterophylla* и *Abies concolor*. По-видимому, IV синтезируется в листьях и в виде I переносится в сердцевину и кору, где снова образуется IV. Приведены кривые УФ-спектров

I и II и ИК-спектров I, II, III, ацетата III и 3- и 7-глюкозидов кверцетина и данные УФ-спектров I, II, III, IV, *изо*-сакуранина, верекундина, кверцетина, кемферола и 4',5,7-три-О-метилкверцетина. Т-ры плавления исправлены. В. Некрасов

77795. Конденсация ацеталей с этоксиизопреном. Новый метод синтеза полиеновых альдегидов изопреноидного типа. Назаров И. Н., Красная Ж. А., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 4, 716—719. Изучена конденсация ацеталей полиеновых альдегидов с 3-метил-1-этоксизопреном-1,3 (I), позволяющая наращивать полиеновую цепь сразу на 5 или 10 С-атомов. К смеси 1,3 моля $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и 13 мл 10%-ного р-ра ZnCl_2 в этилацетате прибавляют (2,5 часа) 0,32 моля I, смесь выдерживают 1,5 часа при 20 $^\circ$ и 45 мин. при 35—40 $^\circ$, разгонкой выделяют 2,6-диметил-4,8,8-триэтоксиктадиен-2,6 (II), выход 44%, т. кип. 80—81 $^\circ$ /0,1 мм, n_D^{20} 1,4517, d_4^{20} 0,9120; 2,6,10-триметил-4,8,12,12-тетраэтоксидодекатриен-2,6,10 (III), выход 30%, т. кип. 124—126 $^\circ$ /0,04 мм, n_D^{20} 1,4618, d_4^{20} 0,9200, и 2,6,10,14-тетраметил-4,8,12,16,16-пентаэтоксигексадекатетраен-2,6,10,14 (IV), выход 15%, т. кип. 164—168 $^\circ$ /0,07 мм, n_D^{20} 1,4710, d_4^{20} 0,9298. Аналогично из I и II синтезируют III и IV, выход соответственно 41 и 25,5%. Омыление 8,1 г II в спирте 1%-ной H_3PO_4 (1,5 часа, 20 $^\circ$, ток N_2) приводит к 5,3 г 4-этоксидитраля (V), т. кип. 58—60 $^\circ$ /0,06 мм, n_D^{20} 1,4762, d_4^{20} 0,9247. Аналогично 6,5 г III дают 5,02 г 4,8-диэтоксифарнезола (VI), т. кип. 114—115 $^\circ$ /0,04 мм, n_D^{20} 1,4875, d_4^{20} 0,9419, а 3 г IV превращаются в 1,9 г 2,6,10,14-тетраметил-4,8,12-триэтоксигексадекатетраен-2,6,10,14-аля-16, т. кип. 158—162 $^\circ$ /0,1 мм, n_D^{20} 1,4954, d_4^{20} 0,9452. При кипячении 3,2 г V в толуоле в присутствии *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ происходит отщепление спирта с образованием 2,25 г дегидродитраля (VII), т. кип. 57—60 $^\circ$ /0,05 мм, т. пл. 39—40 $^\circ$ (из петр. эф.). В этих же условиях 2 г VI дают 0,85 г фарнезиала (VIII), т. кип. 115—120 $^\circ$ /0,05 мм, т. пл. 119—120 $^\circ$ (из сп.); VII, выход 4,8 г, получают также непосредственно из 10 г II нагреванием (5 час., 95 $^\circ$, ток N_2) в смеси 2 мл воды и 30 мл CH_3COOH в присутствии 3,2 г CH_3COONa . Однако III превратить этим путем в VIII не удается. Приведены данные об УФ-спектрах V и VIII.

Г. Сегаль
77796. Перегруппировка бромфенхона под влиянием щелочи. Строение γ -фенхолоновой кислоты и синтез дигидро- α -фенхолоновой кислоты. Тарбелл, Лавлесс (The rearrangement of bromofenchone by base. The structure of γ -fencholenic acid and the synthesis of dihydro- α -fencholenic acid. Tarbell D. S., Loveless F. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1963—1967 (англ.)

Бромирование *dl*-фенхона (*dl*-I) получают *dl*-бромфенхон (II), который при кипячении со спирт. КОН переходит в смесь *dl*- γ -фенхолоновой к-ты (III) и ее этилового эфира (IIIa). При каталитич. гидрировании III дает *dl*- α -(3-метилциклопентил)-изомасляную к-ту (IV), полученную также каталитич. гидрированием *dl*- α -фенхолоновой к-ты (V). Строение IV доказано встречным синтезом из 3-метилциклопентанона (VI), образующего при конденсации с этиловым эфиром α -бромизомасляной к-ты (VII) этиловый эфир α -(3-метил-1-оксидциклопентил)-изомасляной к-ты (VIII). Дегидратация VIII и последующее каталитич. гидрирование приводят к этиловому эфиру IV (IVa). При озонировании III получают CH_2O и α -(3-кетоциклопентил)-изомасляную к-ту (IX). На этом основании авторы считают, что III не является производным этилиденциклобутана, как предполагалось ранее (Semmler F. W., Bartelt K., Ber., 1907, 40, 432), а имеет строение α -(3-метилциклопентил)-изомасляной к-ты. Атом Br в II предположительно находится при C₍₁₀₎.

200 г технич. *dl*-I и 4 г Si-порошка нагревают до 90°. В течение 16 час. добавляют при той же *t*-ре 210 г Br₂ и перемешивают 3 дня при 90°. Смесь подвергают перегонке с паром. Из объединенной летучей фракции от трех аналогичных опытов (из 500 г *dl*-I) разгонкой выделяют 201 г неизмененного I и фракцию с т. кип. 73—85°/4 мм, из которой получают 31,5 г кристаллич. II, т. пл. 44,5° (из петр. эф. при -78°, затем возгонка), и 16 г маслообразного II, *n*_D²⁰ 1,5080. Из объединенной нелетучей фракции (241 г) перегонкой выделяют 46,4 г кристаллич. II и 17 г маслообразного II. Бромирование *d*-I (34 г) в тех же условиях приводит к *d*-бромфенхону, выход 6 г, [α]_D²⁰ +14,3°, *n*_D²⁰ 1,5068 (не кристаллизуется при -78°). Р-р 10 г II в 75 мл CH₃COOH кипятят 7 час. с 7,5 г Zn-пыли, разбавляют водой, извлекают бензолом I; оксим, т. пл. 120°; при нагревании до 170° переходит в форму с т. пл. 155°. Из оксима I через нитрил получают амид *dl*-β-феноленовой к-ты, т. пл. 81,5—82,5°. 10 г II кипятят 3 часа с 7,5 г КОН в 85 мл абс. спирта, разбавляют водой, извлекают эфиром IIIа, выход 47%. Из водн. слоя после подкисления получают III, выход 26%. Метиловый эфир III (IIIб) синтезируют действием метанольного КОН на II или этерификацией III посредством CH₃N₂. 1 г III в 50 мл CHCl₃ озонируют при -78° (45 мин.), смесь гидрируют с Pd/C при -78°, фильтруют, фильтрат экстрагируют водой. Из водн. слоя получают 2,4-динитрофенилгидразон CH₂O, из органич. слоя выделяют IX; семикарбазон, т. пл. 198—200° (разл.). 1,728 г IIIб в 100 мл CHCl₃ озонируют (20°, 2 часа). Выделяющийся CH₂O растворяют в воде и идентифицируют в виде метилового производного, т. пл. 189,5—192,5°. 1 г III гидрируют с 5%-ным Pd/C (0,1 г) в спирте до IV; амид, т. пл. 126,5—128,5°. 1,85 г III добавляют к 10 мл конц. H₂SO₄, выдерживают 30 мин. при 20°, выливают в ледяную воду, эфиром извлекают лактон α-(3-окси-3-метилциклопентил-1)-изомасляной к-ты (X), выход 0,3 г, т. пл. 71,2—72,8° (из петр. эф., затем возгонка). 0,5 г V перемешивают 2 мин. с 5 мл конц. H₂SO₄, выливают на лед, эфиром извлекают X. 50 мл р-ра, приготовленного из 40 г VII в 150 мл эфира, добавляют к 4,5 г Mg, остальную часть р-ра смешивают с 16 г VI, добавляют к первой порции, кипятят 2 часа, добавляют 100 мл 1 M H₂SO₄, продукт р-ции хроматографируют на Al₂O₃, петр. эфиром и смесью петр. эфир-CH₃OH, вымывают VIII, выход 32%. 6 г VIII нагревают (125°, 15 час.) с 10 г безводн. MgSO₄, продукт р-ции (5 г) гидрируют с Pd/C в спирте до IVа, т. кип. 84°/5 мм. Омылением 3 г IVа (2 г КОН, 70 мл диоксана, 15 мл воды, кипячение 72 часа) получают 0,6 г IV и 1,7 г неизмененного IVа. 1,7 г IVа восстанавливают LiAlH₄ (0,65 г) в эфире (кипячение 4 часа) до *dl*-2,2-диметил-2-(3-метилциклопентил)-этанола, выход 1 г; 3,4-динитробензоат, т. пл. 58,5—59,5° (из водн. сп.). Приведены данные ИК-спектров IIIа и IX.

Л. Бергельсон

77797. О циклизации геранилукусеной кислоты. Мондон, Теге (Notiz zur Cyclisierung der Geranylessigsäure. Mondon Albert, Teege Gernot), Chem. Ber., 1958, 91, № 5, 1020—1024 (нем.)

При циклизации геранилукусеной к-ты (I) действием H₃PO₄ образуется смесь лактонов *цис*- и *транс*-5-оксидигидроциклогеранилукусеных к-т (II и III), дающих при осторожном омылении соответственно *цис*- и *транс*-5-оксидигидроциклогеранилукусеные к-ты (IV и V). Заключение о конфигурациях II и III сделано на основании описанного ранее синтеза III из α-иона (РЖХим, 1956, 923). 9 г I прибавляют по каплям к 45 г 85%-ной H₃PO₄, размешивают 1 час, выливают в воду и продукт р-ции перегоняют; из дистиллята (выход 3,4 г, т. кип. 95—100°/0,01 мм) при охлаждении до 0° выпадает II, выход 0,8 г, т. пл. 46° (из пеп-

тана). Масло, оставшееся после отделения II, размешивают 1 час при 20° с 2 н. NaOH, нейтрализуют 2 н. HCl, выделившуюся смесь к-т кристаллизуют из смеси пентана и C₆H₆ и получают последовательно IV, т. пл. 122—123°, и V, т. пл. 117—118°. IV получена также из чистого II. V при нагревании в вакууме (150—160°/60 мм, 2 часа) и последующей перегонке дает III, т. пл. 80° (из пентана). Аналогично из IV получают II. II и III при раскрытии лактонного кольца и дегидратации (Ruzicka L., Lardon F., Helv. chim. acta, 1946, 29, 912) дают β-циклогеранилукусеную к-ту (VI), т. пл. 62° (из пентана). Т-ры плавления солей с S-бензилэтиолиомочевой: IV 157—158°, V 160°, VI 160° (все из этилацетата-CH₃OH, 3:1). Приведены данные ИК-спектров для II, VI и смеси II и III.

В. Коптюг
77798. Исправление структуры, предложенной для 1,2-эпокси-Δ³-карена. Бланчард (A revised structure for «Δ³-carene-1:2-epoxide». Blanchard E. P., Jr), Chemistry and Industry, 1958, № 10, 293—294 (англ.)

На основании литературных данных и изучения хим. свойств показано, что в-во, C₁₀H₁₄O, выделенное (Simonsen J. L. и др., J. Chem. Soc., 1939, 1496) из масла *Zieria Smithii*, для которого была предложена структура 1,2-эпокси-Δ³-карена, на самом деле идентично хризантенону, выделенному недавно (см. РЖХим, 1958, 25275) из *Chrysanthemum Sinense*.

Г. Сегаль

77799. Эпимеризация и пути образования изомерных ментолов. Хюккель, Хан Чима (Epimerisierung und Bildungen weisen der isomeren Menthole. Hückel Walter, Khan Cheema Chaudri Zafarullah), Chem. Ber., 1958, 91, № 2, 311—319 (нем.)

Изучена эпимеризация алколюлятов всех четырех ментолов при нагревании их в декалине (атмосфера N₂, 230—240°). При этом всегда образуются следы карбонилсодержащих в-в, обнаруженных изучением УФ-спектров. Найдено, что *l*-ментол (I) в указанных условиях практически не изменяется; по небольшим изменениям [α]_D и данным хроматографии на Al₂O₃ обнаружено только несколько процентов *d*-неоментола (II) и *d*-изоментола (III). В тех же условиях II перегруппировывается почти на 2/3 в смесь I, II и III (66:32:2). Аналогично III дает смесь I, II и III в соотношении ~ 17:23:64, а *d*-неоизоментол (IV) — смесь I, II, III и IV в соотношении ~ 15:10:23:52. Предложенный для процесса эпимеризации механизм обратимого окисления-восстановления (Doering W. v. E., Ascher T. C., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 838) не может дать объяснения поведения ментолов, так как при восстановлении *l*-ментола (V) или *d*-изоментола (VI) по Меервейну-Пондорфу образуются иные соотношения изомеров: V через 144 часа дает смесь, содержащую 66% II, а VI через 30 час. дает смесь I, III и IV, в которой содержится <7% I. Напротив, при восстановлении V или VI посредством LiAlH₄ получены результаты, соответствующие результатам эпимеризации алколюлятов ментолов. При 20° V дает смесь I и II в соотношении 63:37, а VI дает смесь всех эпимеров. При низких *t*-рах восстановления соотношение меняется: при -60° V дает 64% II и 36% I; при -20° из VI образуется смесь 80% IV и 20% III, а I и II не обнаружены. При восстановлении V над Pt-черпью в лед. CH₃COOH образуется II с выходом 74%. При восстановлении V Na и спиртом получают смесь I, II и III в соотношении 65:25:10. При хроматографии на Al₂O₃ I и II легко разделяются, причем II вымывается скорее; III и IV разделяются с трудом, тогда как I и III практически не разделяются. Синтезированы также фенилуретан III, т. пл. 77—78° (из циклогексана), и α-нафтилуретаны I, III и IV, т. пл. 119—119,5; 85—86; 123—123,5° (из лигр.) соответственно. Г. Сегаль

77800. Исследование продуктов присоединения трихлорсилана к *d*-лимонену. Валад, Кала (Etude des produits d'addition du trichlorosilane au *d*-limonène. Valade Jacques, Calas Raymond), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 4, 473—477 (франц.).

Описана р-ция присоединения трихлорсилана (I) к *d*-лимонену (II) при УФ-облучении, причем выделены: смесь Δ^8 -2-трихлорсил-*n*-ментена (III) и Δ^1 -9-трихлорсил-*n*-ментена (IV) и бис-2,9-трихлорсил-*n*-метан (V). При обработке указанных соединений избытком CH_3MgBr или $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ получены соответственно: Δ^8 -2-(триметилсил-*n*-ментен (VI), Δ^1 -9-(триметилсил-*n*-ментен (VII), бис-2,9-(триметилсил-*n*-метан (VIII) и триэтилсил-*n*-метан (IX). Доказательством строения полученных соединений служат данные ИК-спектров и спектров комб. рас., образование V при действии I на смесь III и IV, оптич. активность полученных соединений, а также образование 1-метил-2-(триметилсил)-циклогексана (X) при взаимодействии I с Δ^1 -метилциклогексеном. Для получения I пропускают ток сухого HCl в сплав Si/Fe в соответствии с описанным ранее методом (Whitmore F. C. и сотр., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2108). Смесь 0,2 моля II и 1,2 моля I облучают в кварцевом сосуде 48 час. УФ-светом при кипении и после разгонки продукта р-ции получают смесь III и IV, выход 65%, т. кип. 102—103°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4940, d_4^{20} 1,168, $[\alpha]_D^{18}$ +34,4°, и V, выход 8%, т. кип. 146—147°/2,5 мм, n_D^{20} 1,5069, d_4^{20} 1,334, $[\alpha]_D^{18}$ +5,4°, и HSiCl_2 , выход 125 г. Смесь 0,6 моля I и 0,1 моля смеси III и IV облучают 48 час. и получают V, выход 75%. При облучении смеси II и триэтилсилана 240 час. образуется с выходом < 5% загрязненный продукт присоединения. К эфирному р-ру CH_3MgBr (из 10,8 г Mg) добавляют р-р 27,1 г смеси III и IV в 100 мл эфира. Смесь кипятят 3 часа, обрабатывают, как обычно, и отгоняют смесь VI и VII, выход 18 г, т. кип. 119/13 мм, n_D^{20} 1,469, d_4^{20} 0,849, из которой после дополнительной разгонки на колонке выделяют VI, т. кип. 117,5°/14 мм, n_D^{20} 1,4705, $[\alpha]_D^{18}$ +41,25°, и VII, т. кип. 122,5°/14 мм, n_D^{20} 1,4680, d_4^{20} 0,8493, $[\alpha]_D^{18}$ +61,81°. Аналогично образуется VIII, т. кип. 102°/2 мм, n_D^{20} 1,4685, d_4^{20} 0,8583, $[\alpha]_D^{18}$ +8,8°. Для получения IX, т. кип. 128°/1,8 мм, n_D^{20} 1,4815, d_4^{20} 0,8764, $[\alpha]_D^{18}$ +44,78° приготовление реактива Гриньяра и конденсацию его с III и IV проводят в бутановом эфире. Приведены кривые ИК-спектров II, продукта обработки смеси III и IV CH_3MgBr и VII.

М. Бурмистрова

77801. Выделение эндо-экзо-изомеров 2-оксипокамфанкарбоновой кислоты и камфандиола-2,10 и установление их конфигурации. Куусинен (Isolierung und Konfiguration der endo-exo-isomeren der 2-Oxyapocamphancarbonsäure und des 2.10-camphandiols. Kuusinen T.), Suomen kem., 1958, 31, № 3, B179—B182 (англ.).

Гидрированием кетопиновой к-ты (I) в щел. среде получают экзо- (II) и эндо-апокамфанолкарбоновую к-ту (III). Конфигурация II и III доказана восстановлением их метиловых эфиров посредством LiAlH_4 в экзо-(IV) и эндо-камфандиол-2,10 (V), 10-*n*-толуолсульфонаты которых дают с LiAlH_4 соответственно изоборнеол (VI) и борнеол (VII). 36 г *dl*-I растворяют в избытке водн. KOH и гидрируют с 3 г скелетного Ni при 136—143°/145 ат (2,5 часа), фильтруют, эфиром экстрагируют смесь IV и V (2 г), водн. р-р подкисляют, эфиром извлекают продукт, который растворяют при нагревании в эфире-петр. эфире (1:1), при стоянии выпадает II, т. пл. 246—247°. Из маточных р-ров при разбавлении петр. эфиром и охлаждении выпадает III, т. пл. 264—265°. При гидрировании Na-соли I при 80°/125 ат (1 час) получают только II. Смесь 11 г II, 70 мл CH_3OH и 0,6 мл конц. H_2SO_4 на-

гревают 2 часа на водяной бане и выдерживают 12 час. при 20°. Выделяют метиловый эфир II, выход 10 г, т. кип. 93°/0,4 мм, т. пл. 44—45°. В тех же условиях 0,75 г III дают 0,9 г метилового эфира III, т. пл. 53,3—54° (из петр. эф.). 9 г метилового эфира II восстанавливают LiAlH_4 (4 г) в эфире (20°, 2 часа и кипячение 1,5 часа) до IV, выход 7,5 г, т. пл. 262—263° (испр.; из бzl.-петр. эф.). При медленном нагревании IV разлагается при 238°. Аналогично IV из 0,4 г метилового эфира III синтезируют 0,3 г V, т. пл. 248—249°. Смесь 4 г IV, 5 г *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ и 23 мл пиридина выдерживают 24 часа при 20° и нагревают 1 час при 60°, подкисляют, эфиром извлекают 10-*n*-толуолсульфонат IV (IVa), т. пл. 74,5—75° (из эф.-петр. эф.). 3,7 г IVa восстанавливают LiAlH_4 (3 г) в 80 мл эфира (кипячение 18 час.) до VI, т. пл. 217—218° (из лигр.). В тех же условиях 10-*n*-толуолсульфонат V (плавится при 20°) дает VII, т. пл. 207—208° (из CH_3OH).

Л. Бергельсон

77802. О составе смоляных кислот живицы *Pinus Pithyusa* и *Pinus Insignis*. Арбузов Б. А., Хисматуллина А. Г., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 2, 166—173

Живица *Pinus Pithyusa* (получена капюльным способом) содержит 33,7% скипидара, 35,9% нелетучей жидкой и 30,0% кристаллич. фракции, $[\alpha]_D^{20}$ —21° (в сп.). Обе последние имеют одинаковый состав и содержат 8% левопимаровой (I), 35% абиетиновой (II), 31% неоабиетиновой (III), 8% декстропимаровой (IV) и 15% изодекстропимаровой (V) к-т. Смоляные к-ты живицы *Pinus Insignis* содержат 35% I, 6,6% II, 14% III и 24% IV. Состав смоляных к-т определен оптич. методом и по УФ-спектрам (J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 3671) и подтвержден идентификацией: II [т. пл. 172—173° (из CH_3COOH), $[\alpha]_D^{18}$ —102° (в сп.)], выделена через соль с дибутиламинном, т. пл. 159—160° (из метилацетата), $[\alpha]_D^{18}$ —68°, III [выделена через соль с 2-метил-2-аминопропанолом (VI), $[\alpha]_D^{18}$ ±0°], IV (т. пл. 220° (из CH_3COOH), $[\alpha]_D^{18}$ +76°; выделена через соль с VI) и V [т. пл. 160—162°, $[\alpha]_D^{18}$ ±0°; выделена через соль с VI, $[\alpha]_D^{18}$ +100°]. Смесь 175 г 2-нитропропана и 245 г формалина встряхивают с небольшим кол-вом KHCO_3 и K_2CO_3 , получают нитробутанол, выход 90%. Последний восстанавливают железом в присутствии H_2SO_4 и FeSO_4 до VI, выход 67%, т. кип. 88—90°/30 мм, 72°/14 мм.

В. Черкаев

77803. Смоляные кислоты. I. О природе α -сапировой кислоты. Бардышев И. И., Кохомская В. В., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 538—542

Показано, что α -сапировая к-та (I), выделенная ранее из живицы *Pinus silvestris* (Крестинский В. Н. и др., Ж. прикл. химии, 1939, 12, 1840), не является индивидуальным соединением и представляет собой смесь левопимаровой (II), палкостровой (III), неоабиетиновой (IV), абиетиновой (V) и декстропимаровой (VI) к-т. Эфирный р-р 150 г I обрабатывают борнил-амином (VII). Из выпавшей смеси солей (151 г) кристаллизацией из спирта выделяют 5 г соли II и VII, т. пл. 185—187°, $[\alpha]_D^{18}$ —191,2°, которая дает II, т. пл. 150—152°, $[\alpha]_D^{18}$ —277° (сп.). Эфирный маточный р-р после выделения соли встряхивают с водн. р-ром H_3BO_3 . Смесь к-т, оставшихся после отгонки эфира, растворяют в ацетоне и обрабатывают диэтиланилином (VIII). Дробной кристаллизацией полученной смеси солей выделяют 1,7 г соли III и VIII с т. пл. 133,5—138,5°, $[\alpha]_D^{18}$ +50,7°, дающей III, т. пл. 167,5—169,5°, $[\alpha]_D^{18}$ +71,4° (сп.). Маточный р-р после выделения соли III с VIII нейтрализуют H_3BO_3 и снова обрабатывают VII, выпавшую смесь солей (A) разлагают и обрабатывают малеиновым ангидридом (12 час., 20°). Реакционную смесь омыляют 3%-ным NaOH, подкисляют до pH 6 и с помощью Na_2SO_4 вы-

саживают смесь к-т, которую обрабатывают в эфире этаноламином. Кристаллизацией полученной смеси солей (Б) из этилацетата выделяют 13 г фракции с $[\alpha]_D +61,5^\circ$, которую разлагают H_2BO_3 и снова обрабатывают VIII; кристаллизацией из ацетона получают соль IV и VIII с т. пл. $152-155^\circ$, $[\alpha]_D +120,6^\circ$. Полученная из нее IV имеет т. пл. $169-170,5^\circ$, $[\alpha]_D +162,7^\circ$. Из маточного р-ра после выделения Б регенерируют смесь к-т, которую обрабатывают спирт. р-ром VII. Кристаллизацией выпавшей соли получают 0,25 г соли V и VII с т. пл. $155-156,5^\circ$ (из сп.), $[\alpha]_D -47,5^\circ$, дающей V с т. пл. $170-172^\circ$, $[\alpha]_D -105,6^\circ$. Из маточного р-ра от А выделяют смесь к-т, которую обрабатывают VIII. Кристаллизацией выпавшей смеси солей получают 0,02 г соли VI и VIII с т. пл. $164-166^\circ$ (из этилацетата), $[\alpha]_D +49,5^\circ$. Приведены данные об УФ-спектрах I—VI и их солей. Г. Сегаль

77804. Смоляные кислоты. II. О природе β-сапиновой кислоты. Бардышев И. И., Ухова Л. И., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 543—545

Показано, что β-сапиновая к-та (I), выделенная из живицы *Pinus silvestris* по методу Крестинского (см. Ж. прикл. химии, 1939, 12, 1940), не является индидивидуальным в-вом и состоит из левопимаровой (II) (на 60%), неоабетиновой (III), абетиновой (IV) и других смоляных к-т. Из 40 кг живицы выделяют 200 г I, которая с борниламином (V) в эфире дает соль, т. пл. $185-187^\circ$ (из сп.), $[\alpha]_D -179^\circ$, из которой выделяют II, т. пл. $149,5-151^\circ$ (из сп.), $[\alpha]_D -276^\circ$. Из I получают смесь к-т, не реагирующих с малеиновым ангидридом (VI), которую обрабатывают диэтиламином (VII). Из выпавшей смеси солей дробной кристаллизацией выделяют соль III с VII (VIII), т. пл. $153-157^\circ$ (из ацетона), $[\alpha]_D +109,8^\circ$, из которой получают III, т. пл. $179-180,6^\circ$ (из сп.), $[\alpha]_D +171,2^\circ$. Из остатков после выделения VIII регенерируют смесь к-т, которую обрабатывают V. Из полученной смеси солей выделяют соль V с IV, т. пл. $158,5-160,5^\circ$ (из сп.), $[\alpha]_D -38,6^\circ$, дающую IV с т. пл. $171,5-173^\circ$ (из сп.), $[\alpha]_D -93^\circ$. Рентгеноструктурным анализом установлено, что III обладает элементарной ячейкой ромбич. сингонии с осями: а 6,11, b 13,15 и с 21,39 Å. Приведены данные об УФ-спектрах I—IV, их солей, а также смеси смоляных к-т, не реагирующих с VI. Г. Сегаль

77805. Изомеризация бициклических терпенов.

Вергхесе, Йедданапалли (Isomerizations in bicyclic terpenes. Verghese James, Yeddapanalli Lourdu M.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 12, 530—533 (англ.)

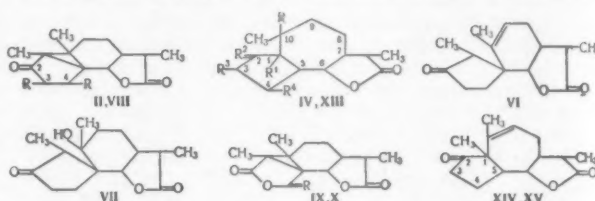
На основании явлений индукции, электромерии, мезомерии (или резонанса) и гиперконъюгации рассмотрены механизмы изомеризации: 1) карена-3 (I) в карен-2 (в присутствии м-титановой к-ты (II)); 2) I в α- и м-ментадиены [при кипячении с H_2SO_4 , II, салициловой к-той или $(COOH)_2$]; 3) туйона в изотуйон (при растворении в охлажд. конц. H_2SO_4); 4) карона в л-каренона (при обработке конц. H_2SO_4); 5) вербапона в Δ'-о-ментанон-3 (в присутствии разб. H_2SO_4 или HCl-к-ты); 6) α-туйона в γ- и α-терпинен (γ- и α-III) (при кипячении 15 мин. со спирт. HCl); 7) d-сабинена в α- и γ-III (при кипячении с разб. H_2SO_4 , обработке HCOOH при т-ре -20° или смесью CH_3COOH и 50%-ной H_2SO_4 при 20°). Библ. 33 назв. С. Кустова

77806. Фотохимические превращения. Часть II.

Строение лумисантонина. Бартон, Мейо, Мохаммед. Шафик (Photochemical transformations. Part II. The constitution of lumisantonin. Barton D. H. R., Mayo P. de, Mohammed Shafiq, J. Chem. Soc., 1958, Jan., 140—145 (англ.)

При УФ-облучении в спирт. среде сантонин (I)

переходит в лумисантонин (II), который при облучении в среде водн. CH_3COOH дает фотосантониновую к-ту (III). Нагревание II в водн. CH_3COOH в темноте приводит к 10-окси-3-кетогуйен-4-олиду-6,12 (IV). В тех же условиях дигидролumisантонин (V) образует смесь кетона (VI) и оксикетона (VII). С OSO_4 II дает диоксикетон (VIII), превращающийся при окислении с H_2O_4 в альдегидокислоту, существующую в лактольной форме (IX). Дальнейшее окисление IX с $Na_2Cr_2O_7$ приводит к дикарбоновой к-те, выделенной в виде ангидрида (X). При озонировании II выделен наряду с CH_2O лактол альдегидокетокислоты (XI), переходящей при обработке щел. H_2O_2 в к-ту (XII), образующуюся также при щел. гидролизе IX. Обработка II HBr приводит к производному циклопентенона (XIII), образующему при дегидробромировании смесь II и диенона (XIV). При стоянии XIII дегидробромируется самопроизвольно с образованием изомерного диенона (XV). Авторы предполагают, что I при освещении переходит в активированное состояние,



II R = H Δ³(4); IV R = OH, R¹ = H, R² = H, R³ = O, R⁴ = CH₃ Δ⁵(5); VIII R = OH; IX R = H + OH; X R = O; XIII R = Br, R¹ = CH₃, R² = OH, R³ = H, R⁴ = H, Δ⁴(5); XIV Δ⁴(5); XV Δ³(4)

которое в зависимости от т-ры и кислотности превращается в II или IV. III или фотосантонин (XVI) представляют собой вторичные продукты превращения II. Р-р 14 г I в 600 мл абс. спирта кипятят при облучении Hg-лампой, продукт р-ции хроматографируют на силикагеле. Смесью C_6H_6 -п-тр. эфир (1:1) вымывают II, выход 1,8 г, т. пл. $153-155^\circ$ (из бзл.-п-тр. эф., 1:1), $[\alpha]_D -169^\circ$ (с 1,2), а смесью C_6H_6 -п-тр. эфир (1:4) — XVI, выход 2 г, т. пл. $67-68,5^\circ$ (из CCl_4 -п-тр. эф.), $[\alpha]_D -121^\circ$ (с 1,3, сп.). 50 мг II гидрируют с 5%-ным Pd/C в этилацетате до V, т. пл. $160-162^\circ$ (из этилацетата-п-тр. эф.), $[\alpha]_D -59^\circ$ (с 0,9). 0,2 г II озонируют в $CHCl_3$ 25 мин. при -25° , с паром отгоняют CH_2O , из остатка кристаллизацией из воды выделяют XI, т. пл. $86-89^\circ$, $[\alpha]_D -20^\circ$ (с 1,2). К р-ру 53 мг XI в 10 мл спирта, содержащего 2 мл 4 н. водн. р-ра KOH, добавляют 3 мл 30%-ной H_2O_2 , выдерживают 20 мин. и выделяют XII, т. пл. $195-200^\circ$ (разл.; из ацетона-п-тр. эф.), $[\alpha]_D +59^\circ$ (с 0,87; сп.). 0,4 г II и 0,54 г OsO_4 выдерживают 5 дней, комплекс разлагают H_2S и получают VIII, т. пл. $178-183^\circ$ (разл.; из CH_3OH -хлф.), $[\alpha]_D +35^\circ$ (с 1,11). 0,15 г VIII в 25 мл спирта обрабатывают 0,05 н. водн. H_2O_4 (80 мл); через 2 часа выделяют IX, т. пл. $127-129$ и $172-173^\circ$ (из хлф.-п-тр. эф.), $[\alpha]_D -25^\circ$ (с 0,85). К 47 мг IX в 10 мл CH_3COOH добавляют 67 мг $Na_2Cr_2O_7$, выдерживают 22 часа и выделяют X, т. пл. $66-69^\circ$ (очищают возгонкой при $15^\circ/10^{-4}$ мм), $[\alpha]_D -109^\circ$ (с 1,13). Кипячением р-ра 50 мг II в 3 мл 45%-ной CH_3COOH 3 часа в темноте получают IV, выход 20 мг, т. пл. $165-167^\circ$ (из этилацетата-п-тр. эф.). 102 мг II в 5 мл CH_3COOH и 0,05 мл 70%-ной $HClO_4$ выдерживают 18 мин., продукт хроматографируют на силикагеле; C_6H_6 вымывают ацетат IV, т. пл. $175-177^\circ$ (из этилацетата-п-тр. эф.). 0,2 г V в 17 мл 45%-ной CH_3COOH кипятят 6 час., продукт хроматографируют на силикагеле. C_6H_6 вымывают VI, т. пл. $192-202^\circ$ (разл.; из хлф.-п-тр. эф.), $[\alpha]_D$

+53° (с 0,93), а смесью C_6H_6 -эфир (4:1) — VII, т. пл. 183—204° (разл.; из хлф.-птр. эф.), $[α]_D^{+106}$ (с 1,0). 0,1 г II в 2 мл C_6H_6 обрабатывают р-ром HBr в CH_3COOH , выдерживают 5 мин., выделяют XIII, т. пл. 111—114° (из этилацетата-птр. эф.), $[α]_D -130$ ° (с 1,45). При стоянии 7 дней XIII переходит в XV (очищают хроматографированием на силикагеле, вымывают C_6H_6 -птр. эф., 3:1), т. пл. 128—130° (из CCl_4 -птр. эф.), $[α]_D -168$ ° (с 1,62). 46,7 г XV гидрируют с 5%-ным Pd/C в этилацетате до тетрагидропроизводного, т. пл. 62—65° (из птр. эф.), $[α]_D -114$ ° (с 1,16). 0,3 г XIII в 15 мл пиридина кипятят 6 час., продукт хроматографируют на силикагеле. Смесью C_6H_6 -птр. эфир (1:1) вымывают XIV, т. пл. 181—183° (из этилацетата-птр. эф.), $[α]_D -200$ ° (с 0,74), а вымыванием чистым C_6H_6 выделяют II, 1 г I в 50 мл 45%-ной (по объему) водн. CH_3COOH облучают 1,5 часа при т-ре от -5 до +5°; выделяют 180 мг III и 196 мг IV. В тех же условиях из 0,5 г II получают 0,35 г III. Приведены данные об ИК-спектрах II, V, VI—VIII, X—XV и об УФ-спектрах II, V, VI, VIII, XV. $[α]_D$ определены в $CHCl_3$. Часть I, см. РЖХим, 1957, 77177.

Л. Бергельсон
77807. Строение амирина. Аллан (Constitution of α-amyrin. Allan G. G.), Chemistry and Industry, 1958, № 18, 529—530 (англ.)

Из сравнения амплитуд максимумов кривых ядерно-магнитнорезонансных спектров (приведены в тексте) ацетата α-амирина (I), ацетата β-амирина (II), ацетата тараксерастанола (III) и ацетата лупанола (IV) следует, что I должен иметь 6-членное кольцо E, как в II и III, а не 5-членное, как в IV. С. Ананченко

77808. О синтезе нового аналога ланостерина. Жуанто, Менцер (Sur la synthese d'un nouvel analogue du lanostérol. Jouanneteau Jacques, Mentzer Charles), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 17, 2495—2496 (франц.)

$Δ^5$ -4,4-диэтилхолестенол-3β (I) получен по методу, описанному для получения ланостерина (РЖХим, 1957, 77180), заключающемся в восстановлении при помощи $LiAlH_4$ $Δ^5$ -4,4-диэтилхолестенона-3 (II). К р-ру трет- C_4H_9OK (из 292 мг K) в 6 мл трет- C_4H_9OH (III) прибавляют р-р 958 мг $Δ^4$ -холестенона в 16 мл III, обрабатывают смесь р-ром 1 мл C_2H_5J в 1 мл III, кипятят 1 час, по охлаждению обрабатывают 100 мл 0,1 н. HCl, экстрагируют эфиром и выделяют II в виде масла, выход 940 мг. Восстановление II при помощи $LiAlH_4$ в эфирном р-ре приводит к I, выход 350 мг, т. пл. 126°.

М. Бурмистрова
77809. Терпены. Часть VI. Тейбер (Die Terpene. VI. Teil. Teuber P. B. Wolfgang), Riechstoffe und Aromen, 1958, 8, № 4, 102—104, № 5, 140—141 (нем.)

Краткий обзор методов получения и свойств важнейших тетрациклич. терпенов (без ссылок на оригинальную литературу).

Часть V см. РЖХим, 1958, 39755. Л. Бергельсон
77810. 6α-галоид-5α-холестаны. Шоппи, Хауден (5α-cholestan-6α-yl halides. Shoppee C. W., Houdon M. E. H.), Chemistry and Industry, 1958, № 14, 414—416 (англ.)

Обработка 5α-холестанола-6α (I) PBr_5 в $CHCl_3$ или C_6H_6 приводит к 6α-бром-5α-холестану (II), т. пл. 141—142°, $[α]_D +50$ ° (с 1,35). II, т. пл. 141°, $[α]_D +48$ ° (с 0,9) образуется из I также при действии $SOBr_2$. Действием PCl_5 I был превращен в 6α-хлор-5α-холестан (III), т. пл. 146—148°, $[α]_D +44$ ° (с 1,1). Аналогично I при действии $SOCl_2$ дал III, т. пл. 149°. $[α]_D +46$ ° (с 0,9). Приведены ИК-спектры полученных соединений.

А. Камерницкий
77811. Исследования в области стероидов. X. Превращение эргостерина и преергокальциферола под дей-

ствием УФ-света 254 мμ. Раппольдт, Вестерхоф, Ханевальд, Вейсман (Investigations on sterols. X. The conversion of ergosterol and pre-ergocalciferol by U. V. light of 254 mμ. Rappoldt M. P., Westerhof P., Hanewald K. H., Buisman Kevering J. A.), Rucueil trav. chim., 1958, 77, № 3, 241—249 (англ.)

При облучении преергокальциферола (I) в спирте УФ-светом с длиной волны 254 мμ I превращается в тахистерин₂ (II), причем р-ция протекает до достижения равновесия. Аналогичное облучение эргостерина вызывает образование I и II, причем II является, по-видимому, продуктом вторичной р-ции и происходит из I. Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 43484.

А. Камерницкий
77812. Стероиды. X. Новый метод получения дезоксихолевой кислоты. Тэнэссеску, Ходошан, Юде (Über Steroide. X. Eine neue Darstellungsweise der Desoxycholelsäure. Tănăsescu I., Hodoșan F., Jude I.), Chem. Ber., 1958, 91, № 4, 799—804 (нем.)

В продолжение предыдущих работ (РЖХим, 1957, 74537) описано получение дезоксихолевой к-ты (I) из метилового эфира 3α,12α-диокси-7α-ацетоксихолановой к-ты (II). II переводят в 3,12-динитрат II (III), который при щел. гидролизе образует 3,12-динитрат холевой к-ты (IV). Окисление IV хромовой смесью дает динитрат 3α,12α-диокси-7-кетохолановой к-ты (V), восстановление которого по Кижнеру приводит к I. К смеси 150 мл $(CH_3CO)_2O$ и 42 мл HNO_3 (d 1,51) при т-ре -5° приливают р-р 15 г II в 75 мл $CHCl_3$, через 1 час выливают в 2 л воды, обрабатывают как обычно, и получают III, выход 81%, т. пл. 93—94° (из CH_3OH). $[α]_D^{25} +75,3$ ° (диоксан). Смесь 15 г III и 375 мл 5%-ного KOH в спирте кипятят 5 час., обрабатывают смесью 2 л воды и 200 мл конц. HCl и отфильтровывают IV, выход 90%, т. пл. 198—199° (из CH_3OH , после высушивания при 100°), $[α]_D^{25} +83,7$ ° (диоксан). К р-ру 12 г IV в 350 мл лед. CH_3COOH при 5—10° приливают р-р 2,4 г CrO_3 в 100 мл CH_3COOH , через 2—3 часа выливают в 2,5 л воды, фильтруют, сушат на воздухе и получают V, выход 89%, т. пл. 217—218° (разл.; из лед. CH_3COOH), $[α]_D^{25} +66,6$ ° (диоксан); при кипячении V с 5%-ной HCl в CH_3OH образуется метиловый эфир V (VI), т. пл. 155—156° (из CH_3OH), $[α]_D^{25} +65,7$ ° (диоксан); оксим VI, т. пл. 178—179° (из CH_3OH). Смесь 1 г V, 2 мл $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и C_2H_5ONa (из 1 г Na и 30 мл спирта) нагревают 8 час. при 175° в запаянной трубке. Продукт трех аналогичных опытов обрабатывают 200 мл воды, упаривают до 1/3 первоначального объема, еще раз обрабатывают водой, фильтруют, фильтрат подкисляют HCl и получают I, выход 72%, т. пл. 168—169° (из лед. CH_3COOH , после высушивания в вакууме при 100°), $[α]_D^{25} +50,6$ ° (диоксан).

М. Бурмистрова
77813. Получение и реакции 11-замещенных $Δ^{1,3,5(10)}$ -эстратриенов. I. 1-оксистероны и эстрадиолы. Магерлейн, Хогг (Preparation and reactions of 11-substituted 1,3,5(10)-estratrienes. I, 11-oxygenated estrones and estradiols. Magerlein Barney J., Hogg John A.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2220—2225 (англ.)

При пиролизе метиловых эфиров $Δ^{1,4,17(20)}$ -цис-прегнатриенол-3-овой-21 к-ты (I) и $Δ^{1,4,17(20)}$ -цис-прегнатриенол-11α-он-3-овой-21 к-ты (II) получены нерастворимые в разб. щелочи метиловые эфиры $Δ^{1,3,5(10),17(20)}$ -19-норпрегнатетрасенол-3-овой-21 к-ты (III) и $Δ^{1,3,5(10),17(20)}$ -19-норпрегнатетраэнодиол-3(11α-овой-21 к-ты (IV). Аналогично из $Δ^{1,4}$ -прегнатиенол-11β-диона-3,17 (V) получен $Δ^{1,3,5(10)}$ -андростатриендиол-3,11β-он-17 (VI). Ароматизация ацетата $Δ^{1,4}$ -андростатриенол-11α-диона-3,17 (VII) сопровож-

дается отщеплением CH_3COO -группы и приводит к образованию $\Delta^{1,3,5(10),9(11)}$ -эстратетраен-3-он-17 (VIII), полученного также пиролизом $\Delta^{1,4,9(11)}$ -андростатриендиона-3,17 (IX). Озонолизом ацетатов III и IV получены соответственно ацетат эстрона (X) и диацетат $\Delta^{1,3,5(10)}$ -эстратриендиол-3,11а-он-17 (XI). XI восстановлен в 11а-оксистероид (XII), превращенный далее в 11а-окси-19-нортестостерон (XIII). VIII при восстановлении Li в смеси жидкого NH_3 и спирта дал 19-нортестостерон (XIV), а при гидрировании эстрон (XV). Строение VI доказано восстановлением его 3-метилового эфира (XVI) в 11β-окси-19-нортестостерон (XVII). При восстановлении ацетата XVI (XVIII) аналогично VIII неожиданно получен 1-(2'-оксипропил)- Δ^4 -эстрен-17β-он-3 (XIX). Предложен механизм образования XIX. Осуществлено превращение XVI в 17-метил- Δ^4 -19-нонпрегнениол-11β,17β-он-3 (XX), 17а-этил-11β-окси-19-нортестостерон (XXI) и 11β-оксистероид (XXII). Эстрогенная активность XXII составляет 60% от активности эстрадиола; микрорная и андрогенная активности XX превышают соответственно в 8 и 2,6 раза активности 17-метилтестостерона. К р-ру 50 г 11а-оксипрегестерона в 550 мл H_2O прибавляют при 55° 82,5 мл $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ и 82,5 г 25%-ного р-ра CH_3ONa , осадок растворяют добавлением 18,6 г CH_3COONa , 21,9 мл CH_3COOH и 590 мл CH_3OH ; к охлажд. до 0° р-ру прибавляют за 15 мин. р-р 76 г Br_2 в 400 мл CH_3OH и затем 155 г 25%-ного р-ра CH_3ONa , смесь размешивают 1,5 часа при ~20° и выливают в воду, выделившийся бромид кипятят с коллидином и получают II, очищенный хроматографией, т. пл. 245—252° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{25} +141^\circ$ (ацетон); ацетат (XXIII), т. пл. 140—142° (из этилацетата-гексана). Аналогично из прогестерона получен I, выход 40%, т. пл. 173—177°. Р-р 3 г I в 300 мл минер. масла пропускают при 550° со скоростью 10 мл/мин через стеклянную трубку (2 × 50 см), заполненную обрезками стеклянной спирали; полученный р-р вымораживают 2—3 дня при 2°, выкристаллизовавшийся продукт хроматографируют и выделяют III, выход 15,3%, т. пл. 138,5—141° (из CH_3OH), полиморфная форма, т. пл. ~165°; 3-ацетат (XXIV), т. пл. 165—167° (из этилацетата). При пиролизе II (600°, р-р 5,5 г II в 500 мл тетралина и 50 мл минер. масла) получают IV, выход 2,65 г (масло), а при пиролизе V (600°, р-р 1,69 г в 170 мл минер. масла) получен VI, выход 0,24 г, т. пл. 255—258° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{25} +194^\circ$ (диоксен); моноацетат, т. пл. 186—187°, $[\alpha]_D^{25} +192^\circ$ (хлф.). VI при восстановлении LiAlH_4 дает XXII, выход 45%, т. пл. 291—293°. Р-р 0,28 ммольа XXIV в 30 мл CH_2Cl_2 обрабатывают при т-ре -78° 0,31 ммольа O_3 , р-ритель отгоняют в вакууме, озонид размешивают 1,5 часа с 150 мг Zn -пыли в 15 мл CH_3COOH и получают X, очищенный хроматографией, выход 19 мг, т. пл. 122—125° (из CH_3OH). Аналогично из ацетата IV (3,2 г, масло) получен XI, выход 19,7%, т. пл. 172—173° (из CH_3OH), а из XXIII (6 г) получен VII, выход 1,35 г, т. пл. 246—248° (из этилацетата). При пиролизе VII (600°, р-р 1,5 г в 150 мл минер. масла) получен VIII, выход 33,2%, т. пл. 257—259° (из этилацетата). IX в этих условиях дает VIII с выходом 29%. XI (310 мг) при кипячении 1 час с 0,5 г LiAlH_4 в смеси эфира и C_6H_6 восстанавливается в XII, выход 88,4%, т. пл. 250—251° (из этилацетата). XII (520 мл) метилируют при 5° 6 мл $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ в водн. CH_3OH в присутствии 3 г KOH и получают 3-метилового эфира XII (XXV), выход 400 мг, т. пл. 144—145° (из эф.). К р-ру 400 мг XXV в 35 мл абс. эфира и 25 мл жидкого NH_3 прибавляют при -78° 400 мг Li, полученный р-р обрабатывают 4 мл спирта (за 30 мин.) и NH_3 испаряют, продукт р-ции кипятят 30 мин. с 1 мл конц. HCl в 25 мл CH_3OH и 3 мл воды

и выделяют XIII, очищенный хроматографией, выход 46,5%, т. пл. 179—181° (из ацетона). Аналогично превращению XII в XIII из VIII через метилового эфира VIII (т. пл. 142—145°) получают XIV, а из VI через XVI (т. пл. 160° и 169—170°) получают XVII. VIII (50 мг) при гидрировании в 10 мл лед. CH_3COOH в присутствии 25 мг PtO_2 дает XV, выход 20 мг, 1 г XVI ацетируют 5 мл $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ в 7 мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, неочищ. XVIII восстанавливают 1 г Li в 30 мл диоксана, 10 мл спирта и 150 мл жидкого NH_3 , продукт р-ции кипятят 15 мин. с 1 мл конц. HCl в 50 мл CH_3OH и 5 мл воды и хроматографией выделяют XIX, выход 85 мг, т. пл. 221—222° (из этилацетата). XVI (160 мг) при кипячении 17 час. с 2 мл 4 н. р-ра CH_3MgBr и 25 мл C_6H_6 дает 3-метилового эфира 17-метил- $\Delta^{1,3,5(10)}$ -андростатриендиол-3,11β,17β (XXVI), выход 90 мг, т. пл. 162—163° (из этилацетата-гексана). При обработке р-ра 3,1 г XVI в 160 мл C_6H_6 р-ром $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ в гексане (20-кратный избыток, 26, 18 час.) получают 3-метилового эфира 17а-этил- $\Delta^{1,3,5(10)}$ -эстратриендиол-3,11β,17β (XXVII), очищенный хроматографией, выход 1,2 г, т. пл. 148—149° (из *изо*- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ -гексана). При восстановлении XXVI (380 мг) и XXVII (1,8 г) аналогично XVIII получены соответственно XX, выход 140 мг, т. пл. 219—224° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{25} +67^\circ$ (хлф.), и XXI, выход 470 мг, т. пл. 165—167° (из ацетона). V (1 г) при кипячении 17 час. со смесью 40 мл конц. HCl , 20 мл воды, 40 мл эфира и 100 мл C_6H_6 дегидратируется с образованием IX, т. пл. 164—166° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{25} +102^\circ$ (хлф.). Выделение и очистка полученных в-в хроматографией проводились на флоризиле при вымывании смесями технич. гексана и ацетона. Для IV, VIII, XIX и XXIII приведены данные УФ-спектров.

В. Кошлов
77814. Циклические 16α,17α-кетали и ацетали 9α-фтор-16α-оксикортизола и 9α-фтор-16α-оксипреднизолона. Фрид, Берман, Кеслер, Грабович, Сабо (Cyclic 16α,17α-ketals and acetals of 9α-fluoro-16α-hydroxy-cortisol and -prednisolone. Fried Josef, Borman Aleck, Kessler Woodward B., Grabowich Paul, Sabo Emily F.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2338—2339 (англ.)

Как оказалось, некоторые циклич. 16α,17α-кетали и ацетали (I) стероидов обладают очень высокой глюкокортикоидной и противовоспалительной активностью. В связи с этим предприняты синтез и испытания ряда таких соединений. I получались при обработке стероидов кетоном или альдегидом и HClO_4 (20°). Из 9α-фтор-16α-оксикортизола получены I (даны карбоксильное соединение, т. пл. в °C производного, $[\alpha]_D$, активность по гликогенной пробе, противовоспалительная активность по сравнению с ацетатом кортизола, взятым за 1): CH_3CHO , 244—247, +145°, 94, 50; CH_3COCH_3 , 270—273, +137°, 121, 18. Из 9α-фтор-16α-преднизолона (II) получены I (показатели те же): CH_3CHO , 244—246, +102°, 98, 50; CH_3COCH_3 , 292—294, +109°, 92, 40; $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$, 255—260, +92°, 77, 35; $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$, 265—268, +91°, 26, 11; $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 256—258, +89°, 12, 8 и изомер, 185—188, +88°, 4, 3; $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, 278—281, +90°, 16, 5; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$, 281—283, +23°, 60, 22. Они образуют 21-ацетаты, так, напр., получен 21-ацетат ацетонида 9α-фтор-16α-оксипреднизолона, т. пл. 266°, $[\alpha]_D^{25} +92^\circ$ (с 0,59). Все $[\alpha]_D$ определены в CHCl_3 .

А. Камерный

77815. Стероиды и родственные вещества. VIII. Относительно прогестеронной активности 21-галогенированных прогестеронов. Энгел, Нобл (Steroids and related products. VIII. Concerning the gestational activity of 21-halogenated progesterones. Engel Ch. R., Noble R. L.), Endocrinology, 1957, 61, № 3, 318—321 (англ.)

Найдено, что в противоположность 21-фторпрогестерону (I), лутеоидная активность которого в три раза выше, чем у прогестерона (II), 21-хлорпрогестерон имеет $1/60$ активности I, $1/20$ активности II и $<1/3$ активности ацетата дезоксикортикостерона. Таким образом показано, что с увеличением полярности заместителя в ряду 21-галогидированных II имеет место резкое уменьшение лутеоидной активности. Активность измерялась по известному методу (McPhail, J. Physiol., 1935, 83, 145) и сравнивалась с активностью II и 21-дезоксикортикостерона. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 8113. С. Анащенко

77816. Стероиды и родственные вещества. IX. Введение Δ^{11} -двойной связи. I. Джагст, Энгел (Steroids and related products. IX. The introduction of the Δ^{11} -double bond. I. Just G., Engel Ch. R.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 12—15 (англ.)

Отщепление $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ от тозилата (I) прегна-нон-12 α -диола-3,20 (II) и тозилата (III) 12 α -оксипрогестерона (IV) под влиянием Al_2O_3 приводит к Δ^{11} -прегнендиону-3,20 (V) и к 11-дегидропрогестерону (VI) соответственно. В отличие от I, III дегидротозилируется лишь в жестких условиях, что авторы объясняют стерич. влиянием насыщ. системы cis -соединенных колец A/B в I, отталкивающей аксиальную 12 α -тозилосигруппу. Аналогично сравнительно легкое дегидротозилирование тозилата Δ^4 -17 α -метилпрегнанола-12 α -диола-3,20 по сравнению с III объясняется отталкиванием аксиальных 17 α -CH₃- и 12 α -тозилосигрупп. Частичным гидролизом 20 г диацетата (VII) прегнандиол-3 α ,12 α -ола-20 (VIII) по ранее описанному методу (Reichstein T. и др., Helv. chim. acta, 1940, 23, 747) синтезируют моноацетат VIII (IX), выход 12 г (неочищ.), т. пл. 199—201°; ацетилированием маточных р-ров получают 5,3 г VII, кристаллизующегося в ранее неизвестной модификации с т. пл. 122—123°, 11,84 г IX окисляют CrO_3 до ацетата II, выход 81%, т. пл. 130—131°, $[\alpha]_D^{25} +159^\circ$ (с 0,925; хлф.). Омылением 7,43 г ацетата II (кипчение 4 часа с 28,27 г K_2CO_3 в 225 мл CH_3OH и 187 мл воды) получают II, выход 87%, т. пл. 180,5—181°, $[\alpha]_D^{25} +123^\circ$ (с 0,976; сп.). Р-р 1,235 г II и 1,65 г $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ в 8,5 мл пиридина нагревают 6 дней при 40°; хроматографированием продукта р-ции на подкисленной Al_2O_3 (рН 6,5) выделяют I, т. пл. 120—125°, 611 мг неочищ. I хроматографируют в C_6H_6 на щел. Al_2O_3 (рН 7,5—8). C_6H_6 и смесь C_6H_6 эфир вымывают V, выход 426 мг (неочищ.), т. пл. 133—134° (очищен повторным хроматографированием, кристаллизацией из эф.-гексана и возгонкой в высоком вакууме), $[\alpha]_D^{25} +91,2^\circ$ (с 0,535; хлф.). При бромировании в CH_3COOH 2,082 г ацетата II дают ацетат 4-бромпрегнанола-12 α -диола-3,20 (X), выход 1,6 г, т. пл. 175—176,5°. Дебромированием маточных р-ров посредством Zn в 90%-ной CH_3COOH при 100° получают 415 мг исходного ацетата II. Дегидробромированием с помощью семикарбазида в среде CHCl_3 -трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (см. РЖХим, 1957, 66246) 1,6 г X переводят в семикарбазон ацетата IV, выход 1,409 г, т. пл. 200—203°. Гидролиз последнего (4,1 мл 1,66 н. шривинградной к-ты, 48 мл CH_3COOH , 17 мл воды, атмосфера CO_2) приводит к ацетату IV, выход 96%, считая на X, т. пл. 180,5—182° (из эф.-гексана), $[\alpha]_D^{25} +214^\circ$ (с 0,893; хлф.). Омылением 2,373 г ацетата IV (9 г K_2CO_3 в 80 мл CH_3OH и 60 мл воды, кипчение 4 часа) получают IV, выход 100%, т. пл. 192—194°, который тозилированием (как II) переводят в III, выход 1,49 г, т. пл. 175—175,5° (разл.; очищен 2-кратным хроматографированием на подкисленной Al_2O_3 (рН 6,5) и кристаллизацией из эф.-гексана), $[\alpha]_D^{25} +117^\circ$ (с 0,932; хлф.). Наряду с III выделяют 396 мг непрореагировавшего IV. В условиях дегидротозилирования I, III не изменяется. 30 мг III в нескольких

мл C_6H_6 адсорбируют на щел. Al_2O_3 (рН 7,5) при 22°, нагревают 5 час. при 45° и выдерживают 15 час. при 20°. Смесь C_6H_6 -эфир (4:1 и 1:1) вымывают VI, выход 46,5%, т. пл. 169—171°. Приведены данные об УФ-спектрах I, III, ацетата IV и об ИК-спектрах V и VI. Л. Бергельсон

77817. Стероиды и родственные вещества. X. 17 α -бромпрогестерон — новый сильно действующий рестоген. Энгел, Джанк (Steroids and related products. X. 17 α -bromoprogesterone, a new potent gestogen. Engel Ch. R., Jahnke H.), Canad. J. Biochem. and Physiol., 1957, 35, № 11, 1047—1055 (англ.)

Исход из ацетата Δ^5 -прегненола-3 β -ола-20 (I) через 5 α ,6 β ,17 α -трибром-5-аллопрегнанола-3 β -ола-20 (II) и Δ^5 -17 α -бромпрегнандион-3,20 (III) получен 17 α -бромпрогестерон (IV), строение которого подтверждено превращением в 16-дегидропрогестерон (V). Р-р 19,758 г I и 5,56 г $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ в 1 л $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ уваривают за 8 час. до объема 500 мл; оставшийся $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ отгоняют в вакууме и из остатка экстракцией эфиром и хроматографией на 200 г Al_2O_3 (вымывание C_6H_6) выделяют 19,477 г ацетата евольной формы I (два изомера), при бромировании которого при $\sim 20^\circ$ в 250 мл CH_3COOH действием р-ра 17,09 г Br_2 , 4,762 г CH_3COOK и 3 мл воды в 103,6 мл CH_3COOH получают ацетат II (VI), выход 19,148 г, т. пл. 156—157° (из $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$). VI (р-р 2 г в 15 мл CH_2Cl_2) при обработке 30 мл 1%-ного р-ра HCl в безводн. CH_3OH ($\sim 20^\circ$, 24 часа) дает нестойкий II, выход 57%, т. пл. 121—123° (разл.; после перекристаллизации из $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$, т. пл. 93—96°). К р-ру 1 г II в 10 мл CH_3COOH прибавляют при $\sim 20^\circ$ 135 мг CrO_3 и 2 мл CH_3COOH и 0,5 мл воды и через 18 час. выделяют очень нестойкий 5 α ,6 β ,17 α -трибром-5-аллопрегнандион-3,20 (VII), выход 66%, т. пл. 92—93° (разл.; из CH_3OH). VII получен также окислением 4,4 г II в 20 мл безводн. ацетона действием (0°, 24 часа) 2 мл р-ра, приготовленного из 100 г CrO_3 , 160 г конц. H_2SO_4 и 500 мл воды. Полученный при этом неочищ. VII (1,4 г) кипятят 10 мин. с 750 мг NaI в 50 мл безводн. ацетона, йод восстанавливают добавлением 0,1 н. р-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и выделяют III, выход 985 мг. При кипячении 5 мин. 985 мг III с 1 каплей конц. HCl в 40 мл CH_3OH и 0,5 мл воды получают IV, очищ. хроматографией на 30 г SiO_2 (вымывание 2%-ным р-ром этилацетата в C_6H_6), выход 780 мг, т. пл. 162—163° (из $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-гексана}$), $[\alpha]_D^{25} 20^\circ$ (с 0,949; хлф.). Аналогично превращению VII в III из VI получают ацетат Δ^5 -17 α -бромпрегненола-3 β -ола-20 (VIII), выход 92%, т. пл. 146—147° (из $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$). VIII (370 мг) при действии 150 мг HCl в 15 мл безводн. CH_3OH ($\sim 20^\circ$, 24 часа) дает Δ^5 -17 α -бромпрегненола-3 β -ола-20 (IX), выход 84%, т. пл. 143,5—144,5° (из водн. CH_3OH) и 155—156° (из водн. ацетона), $[\alpha]_D^{25} -118^\circ$ (с 1,852; хлф.). IX получен также при обработке 391 мг VIII 0,38 мл 72%-ной HClO_4 в 15 мл CH_3OH , выход 286 мг. IX окисляют аналогично II и получают III, выход 84%, т. пл. 100—101°. Второй путь получения III предпочтительнее из-за устойчивости промежуточных продуктов. IV (50 мг) при кипячении 1 час с 5 мл у-коллина дает V, очищ. хроматографией на Al_2O_3 , т. пл. 184,5—185,5°. Приведена кривая ИК-спектра IV и данные УФ- и ИК-спектров IV и V. IV вдвое превосходит прогестерон по гестогенной активности. В. Коштыг

77818. Изучение гликозидов дигиталиса. Ацетилдигитоксин-а из дигитоксина. Сато, Ояма, Окумура (Studies on digitalis glycoside. Acetyldigitoxin-a from digitoxin. Satoh Daisuke, Oyama Yohko, Okumura Tamotsu), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 6, 627 (англ.)

Ацетилированием дигитоксина $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ в пиридине (20°, 16 час.) с последующим хроматографированием на Al_2O_3 получен ацетилдигитоксин-а, т. пл. 153—180 и 217—223°, $[\alpha]_D^{25} +25,9^\circ$ (в CH_3OH). А. Камерницкий 77819. 1-метил-6-этил-3-азафенантрен — основной продукт распада атизина. Локк, Пеллетьер (1-methyl-6-ethyl-3-azaphenanthrene, a key degradation product of atisine. Locke David M., Pelletier S. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 10, 2588—2589 (англ.).

Продукт дегидрогенизации атизина Se (Jacobs W. A., Craig L. C. J., Biol. Chem., 1942, 143, 589) идентифицирован как 1-метил-6-этил-3-азафенантрен (I). Алкилирование пирролтиинового енамина 7-этилтетралона-1 этиловым эфиром α -йодпропионовой к-ты и последующий гидролиз КОН приводят к смеси кристаллич. 2-(α -карбокситил)-7-этилтетралонов-1 (II), т. пл. 103—129°. II восстанавливают по Клемменсену и дегидрируют над 10%-ным Pd/C при 240—250°, получают α -метил-(7-этил-2-нафталинуксусную) к-ту, т. пл. 109—110°. Последнюю обработкой SOCl_2 и NH_3 в C_6H_6 переводят в соответствующий амид, т. пл. 105—107°, который восстанавливают LiAlH_4 в 2-(α -метил- β -аминоэтил)-7-этилнафталин (III); хлоргидрат (XГ), т. пл. 208—209°; пикрат, т. пл. 215—218°. XГ III действием формалина в 20%-ной водно-спирт. HCl циклизуют в тетрагидро-I; XГ, т. пл. 217—221°. Основание при дегидрировании над 10%-ным Pd/C при 225—235° дает I, т. пл. 83,5—85°; пикрат, т. пл. 220—221°; аддукт с тринитробензолом, т. пл. 122,5—123,5°. Приведены данные ИК-спектра II.

Е. Цветков 77820. Эфиры N,N-дизамещенного аминокетанола. Дубравкова, Ежо, Шефчович, Вотицкий (Estery N-disubstituovaného aminoetanolu. Dúbravková L., Ježo I., Šefčovič P., Votický Z.), Chem. zvesti, 1958, 12, № 4, 252—255 (словацк.; рез. русск., нем.).

В ходе исследования в-в, содержащих группировку N—C—C—OH, из которых некоторые обладают гипотензивным действием, авторы синтезировали в-ва строения $\text{RCOOSCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_n(\text{CH}_3)_2$, где R = 3,4,5-триметоксифенил (I) и β -пиридил (II). В-ва I и II получены из 4-хлорбутанола (III). К смеси 500 г 48%-ной HBr и 300 г конц. H_2SO_4 добавляют 217 г III и нагревают 4 часа на водяной бане, продукты извлекают CHCl_3 , получают $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$, выход 66%, т. кип. 50—52°/10 мм. К теплomu p-ру 82 г KCN в 100 мл воды прибавляют 350 мл спирта и 171,5 г $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$. Смесь кипятят 1,5 часа, разбавляют 450 мл воды, экстрагируют CHCl_3 . Получают $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$, выход 58%, т. кип. 96—98°/11 мм, $n_D^{21} 1,4474$. Смесь 23,5 г $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ и 33 г $\text{CH}_3\text{NHCCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ нагревают 20 час. на кипящей водяной бане, затем 8 час. при 120°. Смесь разбавляют 200 мл воды, слабо подщелачивают 50%-ным КОН, продукт высаливают твердым K_2CO_3 и извлекают CHCl_3 . Получают $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_4\text{CN}$, выход 51%, т. кип. 159—161°/11 мм. 60 г этого в-ва растворяют в 440 мл абс. спирта, насыщенного при 0° NH_3 -газом. Затем гидрируют над скелетным Ni при 150° и начальном давлении 130 ат. Получают $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_5\text{NH}_2$ (IV), выход 86%, т. кип. 139—140°/11 мм, $n_D^{22} 1,4735$. К 35 г IV добавляют при охлаждении 165,8 г 90%-ной HCOOH, затем 61 г 35%-ного HCHO. Смесь нагревают 10 час., затем добавляют 55 мл конц. HCl и упаривают досуха в вакууме. Остаток растворяют в малом кол-ве воды, подщелачивают 50%-ным КОН, высаливают твердым K_2CO_3 и извлекают CHCl_3 . Получают $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (V), выход 74%, т. кип. 131—132°/12 мм, $n_D^{23} 1,4589$; диникрат, т. пл. 110—111° (из сп.); дийодметилат, т. пл. 245—247° (из сп.). Этерификацией из V получены: I, т. кип. 210—212°/1 мм, дихлоргидрат, т. пл. 175—179° (разл.; из сп.-эф.), диникрат, т. пл.

156—157° (из сп.), дийодметилат, т. пл. 245—247° (из сп.); II, т. кип. 153—156°/11 мм; трихлоргидрат, т. пл. 170—171° (из сп.-эф.); трипикрат, т. пл. 234° (разл.; из сп.); трийодметилат, т. пл. 187—188° (разл.; из сп.). Хлоргидраты I и II обладают лишь слабым гипотензивным действием.

В. Шпанов 77821. Алкалоиды Taxus. Сообщение 3. Оптическая активность и конфигурация β -аминогидрокориичной кислоты и ее N-метилпроизводных. Граф, Бёддекер (Taxus-Alkaloide, 3. Mitteilung. Optische Aktivität und Konfiguration der β -Amino-hydrozimsäure und ihrer N-Methyl-derivate. Graf Engelbert, Boeddeker Hans), Liebigs Ann. Chem., 1958, 613, № 1-3, 111—120 (нем.).

Оптически активные N-метил- (I рацемат) и N,N-диметил- β -аминогидрокориичные к-ты (II рацемат) получены асимметрич. синтезом и расщеплением рацематов на оптич. антиподы. (+)-II, полученная метилированием (+)- β -фенил- β -аланина (III рацемат) без обращения конфигурации и другими методами и выделенная из таксина В, принадлежит к L-ряду. dl-II вследствие низкой кислотности и основности не дает солей с оптически активными к-тами и основаниями. 60 г свежедережанного $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ и 150 г 8%-ного спирт. NH_3 оставляют на 5 мин., добавляют 68 г малоновой к-ты, отгоняют спирт, через 45 мин. растворяют в горячей воде, эфиром извлекают III, выход 49%, т. пл. 224°. Этерификацией 10 г хлоргидрата (XГ) III действием 50 мл абс. изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и HCl-газа получают изопропиловый эфир III, выход 70%, т. кип. 148—149° (13 мм; XГ, т. пл. 165° (из ацетона)). Аналогично получен этиловый эфир (ЭЭ) III, выход 70%, т. кип. 155°/13 мм; XГ, т. пл. 138° (из абс. сп.-абс. эф.). N-формил-III (IV) получают по видоизмененному методу Э. Фишера (Fischer E. и др., Ber., 1910, 43, 2020): продукт формилирования извлекают водой, растворяют в HCOOH и экстрагируют этилацетатом, выход IV 77%, т. пл. 128°. Из 50 г IV через хинидиновую соль выделяют L-(+)-IV, выход 40%, $[\alpha]_D^{20} +116^\circ$ (абс. сп.); из маточного p-ра через хининовую соль получают D-(—)-IV, $[\alpha]_D^{20} -113,3^\circ$ (абс. сп.). (+)- или (—)-IV кипятят с 10-кратным кол-вом 10%-ной HCl 1 час, упаривают в вакууме досуха при 22°, из спирт. p-ра абс. эфиром осаждают XГ, конц. водн. p-р разлагают теоретич. кол-вом 1 н. NaOH, получают соответственно L-(+)-III, $[\alpha]_D^{20} +6,8^\circ$ (с 0,8), или D-(—)-III, $[\alpha]_D^{20} -6,9^\circ$, оба изомера имеют т. пл. 234° (из 40-кратного кол-ва кипящей воды). Из 3,07 г ЭЭ III и 2,381 г D-(+)-винной к-ты (V) получают 1,25 г ЭЭ (—)-III, $[\alpha]_D^{20} -3,6^\circ$ (сп.), и 1 г ЭЭ (+)-III, $[\alpha]_D^{20} +4,5^\circ$, степень оптич. чистоты 64—80%. Этерификацией I спирт. HCl синтезирован ЭЭ I, выход 92%, т. кип. 144—145°/16 мм; XГ, т. пл. 119° (из абс. сп.-эф.). Из ЭЭ I через соль с V выделяют ЭЭ D-(—)-I, $d_{40}^{20} 1,0284$, $[\alpha]_D^{20} -27,01^\circ$ (хлф.), —20,12° (без p-рителя), —3,61° (с 4,4; абс. CH_3OH), —30,87° (с 8,5; абс. эф.); XГ, т. пл. 141—142° (из ацетона), $[\alpha]_D^{20} -1,61^\circ$ (с 5,9; абс. CH_3OH). Гидролизом 20 г ЭЭ D-(—)-I (кипение с 10%-ной HCl) получают XГ D-(—)-I, выход 94%. Обработкой последнего избытком Ag_2O выделяют D-(—)-I, выход 60%, т. пл. 150° (из абс. CH_3OH -эф.). $[\alpha]_D^{20} -19,28^\circ$ (с 5,2; вода), —35,59° (с 6,7; абс. CH_3OH), +1,7° (с 5,2; 1 н. HCl). Из маточного p-ра после отделения D-(+)-битартрата ЭЭ D-(—)-I выделен ЭЭ L-(+)-I, выход 84,5%, $[\alpha]_D^{20} +22,66^\circ$ (хлф.), 83,9% оптич. чистоты. Метилированием 5 г L-(+)-III действием 7,5 г 90%-ной HCOOH и 5 г 40%-ного HCHO (53—63°, 7 час., обработка 75 мл 10%-ной HCl) получают 3,42 г XГ L-(+)-II, $[\alpha]_D^{20} +9,47^\circ$ (абс. CH_3OH). Обработкой XГ L-(+)-II Ag_2O или NaOH синтезирован L-(+)-II, выход 65%, $[\alpha]_D^{20} +8,6^\circ$ (с 3,67; вода), —3,85° (с 4,68; абс. CH_3OH), +7,7° (с 4,28; 1 н. HCl), —17,5° (с 5; 1 н. NaOH). Метилиро-

ванием ЭЭ L-(+)-I HCOOH + HCHO и последующим омылением ЭЭ L-(+)-II, $[\alpha]_D^{20} -13,1^\circ$ (без р-рителя), также получен L-(+)-II, $[\alpha]_D^{20} +7,14^\circ$ (вода). 30 г ХГ II этерифицируют 90 г (+)-октанола-2, фракционной кристаллизацией продукта р-ции из ацетона выделяют 5 г ХГ эфира L-(+)-V, т. пл. 173° (из ацетона). Омылением кипячением с 10%-ной HCl последний превращен в ХГ L-(+)-II, $[\alpha]_D^{20} +9,21^\circ$ (абс. CH₃OH). 10 г таксина В, $[\alpha]_D^{20} +119^\circ$ (хлф.), гидролизуют кипячением с 100 мл 10%-ной HCl, получают ХГ L-(+)-II, выход 72,6%. Обработкой Ag₂O выделяют L-(+)-II, т. пл. 131° . ХГ D-(+)-II, т. пл. 181° , $[\alpha]_D^{20} -9,15^\circ$ (абс. CH₃OH), получен метилированием D-(+)-I, а также расщеплением октилового эфира с последующим омылением; основание D-(+)-II, $[\alpha]_D^{20} -8,4^\circ$ (вода). Этерификацией ХГ L-(+)-II получен ЭЭ L-(+)-II, выход 89%, $[\alpha]_D^{18} -15,5^\circ$ (без р-рителя), $[\alpha]_D^{20} -9,58^\circ$ (с 9; хлф.), $-14,87^\circ$ (с 8,1; абс. эф.), $-17,11^\circ$ (с 10; абс. CH₃OH), $d_4^{20} 1,0163$; ХГ ЭЭ L-(+)-II, т. пл. 194° , $[\alpha]_D^{20} +0,44^\circ$ (абс. CH₃OH). Омылением последний превращен в ХГ L-(+)-II. Аналогично ХГ D-(+)-II при этерификации дает ЭЭ D-(+)-II, выход 90,3%, $[\alpha]_D^{21} +15,25^\circ$ (без р-рителя), из которого последующим омылением получен ХГ D-(+)-II, выход 78%. Сообщение 2 см. РЖХим, 1958, 36363. Е. Цветков

77822. Вещества безвременника и их производные. Сообщение 48. Изолирование веществ из различных частей индийского растения *Gloriosa superba* L. Шантавий, Кинцл, Шинде (Isolierung der Substanzen aus verschiedenen Teilen der indischen *Gloriosa superba* L. Substanzen der Herbstzeitlose und ihre Derivate, 48. Mitteilung. Santavý F., Kincl F. A., Shinde A. R., Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 8—9, 376—385 (нем.).

Проведена экстракция различных частей *Gloriosa superba* L. методом, описанным ранее (Santavý, Chem. listy, 1948, 42, 177), хроматография полученных экстрактов на бумаге (система формамид—C₆H₆—CHCl₃) и на Al₂O₃ (вымывание эфиром, CHCl₃, CH₃OH и их смесью). Из клубней *G. superba* выделены: колхицин (I), N-формилдезацетилколхицин (II), деметилколхицин, лумиколхицин (III) в-во G-1 с т. пл. 160° , основное в-во G-2 с т. пл. 230° . В листьях *G. superba* найдено в-во E₁ (IV) (ацетильное производное, т. пл. 194°). Из цветов *G. superba* выделены I, II, III и IV. В клубнях индийского *G. superba* в 4 раза меньше I, чем в клубнях европейского *G. superba* и в 3 раза меньше, чем у *Colchicum autumnale*. Сообщение 47, см. РЖХим, 1958, 11442. Т. Платонова

77823. Опыты разделения алкалоидов *Rauwolfia* методом электрофореза на бумаге. Зали (Versuche zur Trennung von *Rauwolfia*-Alkaloiden durch Papier-elektrophorese. Sahli M., Pharmac. acta helv., 1958, 33, № 1, 1—9 (нем.; рез. англ., франц., итал.). Проведено разделение смеси резципина (I), резерпина (II), резерпиновой к-ты (III) и серпентина (IV) методом электрофореза на бумаге при применении электролита (5 н. р-р CH₃COOH). При этом III и IV хорошо отделяются, зоны I и II частично перекрываются. При разделении по этому методу суммы алкалоидов из *Rauwolfia* в большинстве случаев II отделяется от других алкалоидов. Количественно алкалоиды определены спектрофотометрич. путем.

77824. Сквиалидин и интегерримин. Гонсалес, Калеро (Squalidine and integerrimine. González A. G., Calero A.), Chemistry and Industry, 1958, № 5, 126 (англ.).

Из сухих стеблей *Senecio kleinia* Sch. Bip. получен интегерримин (I), выход 0,04% на сырье, т. пл. $169—170^\circ$, $[\alpha]_D^{18} +3,19^\circ$ (с 0,94; CH₃OH); пикрат, т. пл. 213° ; нитрат, т. пл. 204° , $[\alpha]_D^{20} -8,06^\circ$; иодгидрат, т. пл.

228° , иодметилат, т. пл. 240° , $[\alpha]_D^{20} -2,15^\circ$ (с 1,18; H₂O). I идентичен сквалидину.

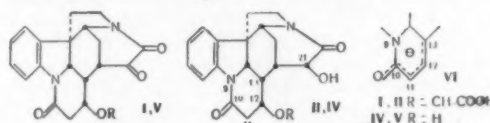
В. Быховский
77825. Алкалоиды *Iboga*. Жано (Alcaloides de l'*Iboga*. Janot Maurice-Marie), Croat. chem. acta, 1957, 29, № 3—4, 195—200 (франц.; рез. сербскохорв.).

Обзор по химии алкалоидов *Tabernanthe iboga* H. Вп.: ибогамина, ибогаина, табернантина и ибoluteина и изложение последних исследований автора и его сотр. (см. РЖХим, 1958, 46915). Библи. 24 назв.

Э. Серебряков

77826. Стереохимическая направленность некоторых реакций стрихнина. Эдуард (Stereochemical control of some reactions of strychnine. Edward J. T.), Tetrahedron, 1958, 2, № 3—4, 356—359 (англ.).

Показано, что стереоконфигурация (СК) стрихнина обуславливает СК продуктов его окисления — диоксистерихнина и стрихниновой к-ты (I), а также стрихниноловой (II) и дигидрострихниноловой (III) к-т. Литературные данные хорошо согласуются со стерео-



хим. ф-тами II и III, согласно которым III есть C₍₂₁₎-эпимер II. Разная степень легкости отщепления OR-группы у C₍₁₂₎ [II > оксидигидрострихнинолона-A (IV) > III > I > оксидигидрострихнинона-A (V)] обусловлена, по-видимому, различной степенью пространственной близости O-атомов у C₍₁₂₎ и C₍₂₁₎. Автор объясняет происходящее при изомеризации стрихнинолона-A более быстрое образование стрихнинолона-B (з не термодинамически более устойчивого стрихнинолона-C) тем, что протон прежде всего присоединяется к центру мезомерной системы промежуточного аниона (VI).

Л. Нейман

77827. 5-метокс-N-метилтриптамин — новый индольный алкалоид из *Phalaris arundinacea* L. Уилкинсон (5-methoxy-N-methyltryptamine: a new indole alkaloid from *Phalaris arundinacea* L., Wilkinson S.), J. Chem. Soc., 1958, June, 2079—2081 (англ.).

Из *Phalaris arundinacea* L. выделен 5-метокс-N-метилтриптамин (I) и горденин (n-оксифенетилдиметилтамин) (II). 4,5 кг растения экстрагируют 5 час. 45 л спирта при 60°; упаривают до объема 2 л, прибавляют столько же воды, насыщают NaCl и подщелачивают 20%-ным водн. NaOH, экстрагируют 3 л CHCl₃; выделенное масло хроматографией на Al₂O₃ делят на 60 фракций. Фракции 4—11 растворяют в эфире и пропускают сухой HCl; выделяют хлоргидрат II (III), т. пл. $176—177^\circ$ (из сп.-ацетона). Из III подщелачиванием получают II, т. пл. $228—229^\circ$ (из CH₃OH). Аналогично II из фракций 12—60 выделяют хлоргидрат I (IV), т. пл. $165—166^\circ$ (из сп.-ацетона); пикрат, т. пл. $220—221^\circ$ (разл.). Р-р 6 г 5-метокс-N-метилтриптамина встряхивают 1 час с р-ром 7,2 г n-CH₃C₆H₄SO₂Cl и 3,72 г NaOH в 36 мл воды; выделяют 8,9 г 5-метокс-N-толуол-n-сульфонилтриптамина (V), т. пл. $123—124^\circ$ (из бзл.). Р-р 6 г V в 10 мл спирта, 3,6 г 80%-ного водн. NaOH и 3,4 г CH₃I оставляют на 12 час. при 20°; выделяют 5,5 г 5-метокс-N-метил-N-толуол-n-сульфонилтриптамина (VI), т. пл. $118—119^\circ$ (из сп.). К р-ру 5 г VI в 200 мл жидкого NH₃ прибавляют Na и выдерживают 10 мин. После перегонки при 150/0,05 мм получают 3 г масла, через эфирный р-р которого пропускают HCl; выделяют IV, т. пл. $166—167^\circ$.

В. Шибнев

77828. Строение изопельтерина из *Duboisia myopoides* R. Br. Мортимер (The structure of isopel-

letierine from *Duboisia myoporoides* R. Br. Mortimer P. I., Austral. J. Chem., 1958, 11, № 1, 82—85 (англ.)

Предположение об идентичности алкалоида (I), т. кип. 75°/3 мм, выделенного из *Duboisia myoporoides* (РЖХимБх, 1958, 15281), изопельтьерину подтверждено получением 2-(аминометил)-пиперидина (II) при бекмановской перегруппировке и последующем гидролизе оксима ацетильного производного I (III). Строение II доказано синтезом из этилового эфира α -броммалониновой к-ты (IV) через амид пиперидон-2-карбоновой-6 к-ты (V). Полученные из I обычным способом 0,5 г III, т. пл. 134° (из эф.), выдерживают 15 мин. с 0,75 г PCl_5 в 140 мл абс. эфира, эфир отгоняют, к остатку приливают 10 мл воды и $CHCl_3$ экстрагируют продукт, который гидролизуют нагреванием с 3,5 мл 10 н. HCl при $\sim 100^\circ$ 24 часа; выделяют II, дишкрат, выход 89 мг, т. пл. 201° (из воды). 8 г IV и 80 мл конц. водн. NH_3 встряхивают до полного растворения IV, нагревают 30 мин. при $\sim 100^\circ$ и выделяют V, выход 47%, т. пл. 166,5° (из сл.). 2,13 г V кипятят с 6 г $LiAlH_4$ в 100 г тетрагидрофурана, выделяют II; дишкрат, выход 20%. При действии $NaBrO_3$ на бензоильное производное I получен $CHBr_3$, но выделить ожидаемую N-бензоилпиперидинуксусную к-ту не удалось.

Л. Нейман

77829. Алкалоиды мотыльковых. XXX. Алкалоиды *Adenocarpus grandiflorus* Boiss. Мендес, Рибас (Alcaloides de las Papilionaceas. XXX. Alcaloides del «*Adenocarpus grandiflorus*» Boiss. Méndez R. M. a, Ribas I.), An. Real soc. española fis. y quim., 1958, B54, № 2, 157—160 (исп.; рез. англ.)

Из листьев *Adenocarpus grandiflorus* Boiss. по ранее описанной методике (Ribas I., Costa I., Ann. Pharm. Franc., 1952, 10, 54) выделены следующие алкалоиды (приведены в-во, выход в % на сухие листья в период цветения и плодоношения, т. пл. в °C хлоргидрата, йодгидрата, пикрата): оренсин, 3,1, 3,78, 83—84, 201—202 (из CH_3OH), 208, моногидрат йодгидрата, т. пл. 133—134° (из сл.); (—)-оренсин, 2,6, 0,89, 64—65, 196—197, 206 (разл.), свободное основание, $[\alpha]_D^{20} -29,3^\circ$ (с 2; сл.); изооренсин, 0,36, 0,41, 205, —, 203—205, бромгидрат, т. пл. 208—209°; сантьягин (смесь 75% l- и 25% d-формы), 0,1, 0,19, 241—243, $[\alpha]_D^{20} -18,42^\circ$ (с 9,6; 85%-ная $HCOOH$), 241—242, —, перхлорат, т. пл. 243—244°, $[\alpha]_D^{18} -16,66^\circ$ (с 3,96; 85%-ная $HCOOH$), свободное основание, т. пл. 235°; декортиказин, 0,06, 0,06, —, 202—203, 224, нитрат, т. пл. 176—178°. Все указанные алкалоиды содержат гидрированное пиридиновое кольцо, но это кольцо входит в циклич. систему, отличающуюся от опияновой системы спартеина. Сообщение XXIX, см. РЖХим, 1958, 28941. С. Завьялов

77830. Синтез некоторых производных алкалоидов.

XIII. Дубравкова, Ежо, Шефчович, Войтицкий (Sintéza niektorých derivátov alkaloidov. XIII. Dúbravková L., Ježo I., Šefčovič P., Votický Z.), Chem. zvesti., 1958, 12, № 3, 140—142 (словацк.; рез. русск., нем.)

При каталитич. гидрировании папаверина в CH_3OH над скелетным Ni (150°, 150 ат) получен (\pm -лауданонин, выход 62%, т. пл. 115—115,5°; пикрат, т. пл. 177—178,5°. Сообщение XII см. РЖХим, 1958, 61104.

Из резюме авторов

77831. Новая реакция — изохинолиновое замыкание кольца. II. О новом синтезе и химических превращениях норкотарнина (6,7-метилendioкси-8-метокси-3,4-дигидроизохинолин). Беке, Харшанья, Корбонич (Egy új izokinolin-gyűrűzárási reakció. II. A norkotarnin (6,7-metiléndioxi-8-metoxi-3,4-dihidroizokinolin) új szintézise és kémiai átalakulásai. Beke Dénes, Harsányi Kálmán, Korbonits Dezső), Magyar kém. folyóirat, 1958, 64, № 3, 118—120

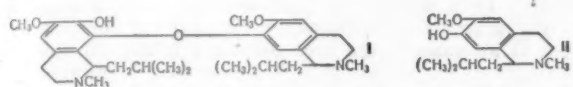
(венг.; рез. нем.); Acta chim. Acad. scient. hung., 1958, 16, № 4, 439—444 (нем.; рез. англ., русск.)

Действием NH_3 на котарнон (I) в присутствии KOH в спирте р-ре осуществлен синтез норкотарнина (6,7-метилendioкси-8-метокси-3,4-дигидроизохинолина) (II). Р-р 1,03 г I в 7 мл спирта, 8 мл спирт. NH_3 (0,04 г NH_3 на 1 мл) и 0,2 мл KOH (1,4 г KOH + 1 г воды) нагревали в бомбе при 80° 15 час.; из эфирного р-ра остатка (после удаления р-рителя) при введении сухого HCl выпало 0,92 г, а после очистки ацетоном 0,87 г хлоргидрата II, т. пл. 187°; основание, полученное из последнего действием Na_2CO_3 , имеет т. пл. 91—92° (из бзн., т. кип. 40—100°); пикрат, т. пл. 181—182°, йодид, т. пл. 180° (из сл.). Нагреванием до кипения 2,05 г II в 15 мл этилацетата с 2 мл C_6H_5J получены 3,29 г N-этилноркотарнийодида, т. пл. 163—164° (из бутанола); соответствующее основание, т. пл. 81—82°. В аналогичных условиях из II и $n-C_3H_7Br$ получено с выходом $\sim 100\%$ n-пропильное производное, т. пл. 120—122° (из C_6H_5OH -этилацетата, 1:5); из II и $iso-C_3H_7J$ получено изопропильное производное, выход 56%, т. пл. 169—170° (из бутанола); из II и $n-C_4H_9Br$ с 93%-ным выходом получен N-н-бутилноркотарнийбромид, т. пл. 77°. Кипячением II с $C_6H_5CH_2Br$ в C_6H_6 р-ре получен почти с теоретич. выходом N-бензилноркотарнийбромид с т. пл. 162°. При кипячении 0,33 г II, 1 мл этилацетата, 0,5 мл C_4H_9Br и 0,3 г NaJ выпадают (через 12 час.) кристаллы норкотарнийодида, выход 0,518 г, т. пл. 180—181° (из сл.). Р-р 4,1 г II в 25 мл спирта после прибавления 25 мл конц. HCl и 12 г Sn кипятят 15 час. на водяной бане, к остатку эфирного экстракта (после подщелачивания 40%-ным $NaOH$) прибавляют 6 мл спирта, 3 мл 48%-ной HBr и 10 мл ацетона, получено 2,3 г 6,7-метилendioкси-8-метокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, т. пл. 240° (разл.; из бутанола). К 1,03 г II в 20 мл $CHCl_3$ прибавляют по каплям р-р 4 г Br_2 в 5 мл $CHCl_3$, выделившийся пербромид разлагают нагреванием в ацетоне, получают 1,3 г 5-бромноркотарнина, т. пл. 178—179° (из бутанола); соответствующее основание, т. пл. 141° (из бзн., 1:1). Последнее соединение получено также нагреванием 2,85 г бромноркотарнона (2-метокси-5-бром-6-винилпиперонал) с 20 мл аммиачного абс. спирта и 0,4 мл конц. KOH в запаянной трубке (28 час. при 120°), выход 0,6 г, т. пл. 141° (из бзн.). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 50372. С. Розенфельд

77832. Изучение алкалоидов. XX. Выделение и строение двух новых алкалоидов кактуса — пилоцеридина и лофоперина. Дьерасси, Накано, Боббитт (Alkaloid studies. XX. Isolation and structure of two new cactus alkaloids pilocerdine and lophocerine. Djerassi Carl, Nakano T., Bobbitt J. M.), Tetrahedron, 1958, 2, № 1—2, 58—63 (англ.)

Из кактуса *Lophocereus Schottii* выделены 2 новых алкалоида — пилоцеридин (I) и лофоперин (II). I является диастереоизомером пилоцерина (III) (см. РЖХим, 1958, 25304), что доказано образованием из метилового эфира I (IV) и метилового эфира III при расщеплении K в жидком NH_3 одних и тех же продуктов — 1-изобутил-2-метил-6-метокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (V), 1-изобутил-2-метил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (VI), 1-изобутил-2-метил-6,7-диметокси-8-окси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (VII) и (после метилирования) 1-изобутил-2-метил-6,7,8-триметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (VIII); в тех же условиях из этилового эфира I (IX) образуется 1-изобутил-2-метил-6-метокси-7-этоксид-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (X). Ф-ла II установлена получением из него VI при метилировании; местоположение OH-группы в II предложено по аналогии. II является, вероятно, биогенетич. предшественником I и III. Из ударенного спирт. экстракта (из 36 кг

сухого *L. Schottii*) выделяют сумму алкалоидов, ее эфирный р-р промывают 5%-ным NaOH для отделения фенольных алкалоидов (ФА), упаривают до малого объема и выдержкой несколько дней при $\sim 0^\circ$ осаждают 220 г III. Из маточного р-ра хроматографией на Al_2O_3 (вымывание C_6H_6 -эфиром) выделяют I, выход 89,6 г, т. пл. $165-166^\circ$ (из ацетона); динерхлорат, т. пл. $221-222^\circ$ (из CH_3OH); О-ацетат, т. пл. $133-134^\circ$ (из петр. эф.). ФА, выделенные из щел. экстракта, перегоняют при $150-225^\circ/0,05$ мм, метилируют CH_2N_2 в



CH_3OH -эфире 3 дня и хроматографией на Al_2O_3 (вымывание C_6H_6 -гексаном, 2:1) выделяют VI в виде пикрата, выход 80 мг, т. пл. $185-186^\circ$ (из сп.). 4,5 г I в 100 мл CH_3OH выдерживают при 0° 4 дня с эфирным р-ром CH_2N_2 и затем 6 дней с новой порцией CH_2N_2 , выделяют IV, т. пл. $141-142^\circ$ (из гексана). Аналогично р-цией из 6 г I получают IX, выход 6,06 г, т. пл. $150-152^\circ$ (из гексана). 2,5 г IV в 100 мл эфира и 0,5 л жидкого NH_3 перемешивают с 3,4 г K при -60° 7 час., NH_3 отгоняют. Выделяют V в виде пикрата, выход 0,51 г, т. пл. $152-153^\circ$; VI, пикрат, выход 0,5 г, т. пл. $183-184^\circ$; VII, пикрат, выход 0,14 г, т. пл. $152-153^\circ$. Фенольные основания метилируют CH_2N_2 в CH_3OH -эфире (8 дней при 0°) и выделяют VI, пикрат, выход 0,46 г, и VIII, пикрат, выход 0,18 г, т. пл. $132-134^\circ$. При аналогичном расщеплении 2,5 г IX (24 часа) из нефенольной фракции выделен X, пикрат, выход 0,31 г, т. пл. $149-150^\circ$. Расщепить I на антиподы не удалось. Ч. XIX см. РЖХим, 1958, 57580. Л. Нейман

77833. Некоторые новые данные по химии опийных алкалоидов. Гинзбург (Some recent advances in the chemistry of the opium alkaloids. Ginsburg David, Bull. Narcotics, 1958, 10, № 2, 1-5 (англ.) Краткий обзор. Библ. 7 назв.)

77834. Действие диазометана на (+)-дигидрокодеин; образование (+)-дигидрокодеин-6-метиленоксида. Гото, Ямамото (On the action of diazomethane on (+)-dihydrocodeine; the formation of (+)-dihydrocodeine-6-methylene oxide. Goto Kakuji, Yamamoto Izuru, Proc. Japan Acad., 1958, 34, № 3, 172-176 (англ.)

К р-ру 1 г (+)-дигидрокодеина (I) в 20 мл CH_3OH и 10 мл 20%-ного метанольного р-ра NaOH при 0° прибавляют 1,7 г нитрозометилуретана и оставляют на 1 час; выделяют 0,5 г (+)-дигидрокодеин-6-метиленоксида (II), выход 50%, т. пл. 223° , $[\alpha]^{20}_D +153,2^\circ$ (с 1,384; бзл.). 1 г II нагревают 1 час в 10 мл 10%-ной HCl; после обработки содой выделяют (+)-6-хлорметилдигидрокодеин (III), т. пл. 168° , $[\alpha]^{25}_D +161,7^\circ$ (с 1,216; хлф.). Аналогично III при обработке II 10%-ной HBr получают (+)-6-бромметилдигидрокодеин (IV), т. пл. 168° (из ацетона), $[\alpha]^{25}_D +169,4^\circ$ (с 2,011; хлф.). 0,8 г IV в 30 мл тетрагидрофурана (V) кипятят 8 час. с 0,5 г $LiAlH_4$, выделяют 0,6 г (+)-6-метилдигидрокодеина (VI), т. пл. 215° (из ацетона), $[\alpha]^{25}_D +126,4^\circ$ (с 0,8072; сп.). 2 г II в 40 мл V кипятят 14 час. с 1,1 г $LiAlH_4$, выделяют 1,55 г VI, выход 75%. Из 1,2 г Li в 100 мл эфира и 15 г CH_3J в 20 мл эфира готовят эфирный р-р CH_3Li , в который при 0° прибавляют 10 г I, выделяют 6,5 г (+)-6-метилдигидрокодеина (VII), т. пл. 116° (из сп.-воды), $[\alpha]^{14}_D +140^\circ$ (с 0,475; сп.), вероятно, являющегося диастереоизомером VI по C(6). В р-р 0,5 г VII в 3 мл безводн. $CHCl_3$ при 0° прибавляют р-р 0,23 г $SOCl_2$ в 3 мл $CHCl_3$, выдерживают 20 мин. при 20° и кипятят 2 часа; выделяют (+)-6-метилдесоксикодейн-С (VIII), т. пл. 169° (из сп.-

этилацетата), $[\alpha]^{15}_D +241,8^\circ$ (с 0,62; сп.). Аналогично из VI и $SOCl_2$ также получают VIII. В. Шибнев

77835. Синтетические аналоги алкалоидов кураре.

VI. Несколько замечаний к получению *трис*-(2-диэтиламиноэтилового) эфира пирогаллола. Плимл, Боровичка, Протива. VII. Две новые модели тубокурарина и две *бис*-четвертичные аммониевые соли. Протива, Боровичка, Цимлер, Шедивый (Synthetische Analoga der Curare-Alkaloide. VI. Einige Bemerkungen zur Darstellung von Pyrogallol-tris-(2-diäthylaminoäthyl) äther. Pliml J., Boro-vička M., Protiva M. VII. Zwei neue Modelle des Tubocurarinis und zwei weitere bisquartäre Ammoniumsalze. Protiva M., Boro-vička B., Cimler L., Sedivý Z., Collect. czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 4, 704-711, 712-719 (нем.; рез. русск.). См. РЖХим, 1957, 51218, 1958, 4777.

77836. О некоторых производных теофиллин-7-уксусной кислоты. Миллетти (Sopra alcuni derivati dell'acido 1,3-dimetil-xantin-7-acetico. Milletti Mario, Sperimentale. Sez. chim. biol., 1954, 5, № 3-4, 53-59 (итал.)

Смесь 0,5 г теофиллин-7-уксусной к-ты (I), 10 мл CH_3OH и 8 капель конц. H_2SO_4 кипятят 40 мин., получают 0,2 г метилового эфира I, т. пл. $152-154^\circ$. Последний образуется также при кипячении (10 час.) смеси 1 г Ag-соли I и 1 мл CH_3J в 50 мл эфира, выход $\sim 0,1$ г, т. пл. $152-153^\circ$ (из CH_3OH -эф.). 1 г I и 1 мл $N_2H_4 \cdot H_2O$ нагревают до растворения I и последующего затвердевания смеси, получают $\sim 0,4$ г гидразида I, т. пл. $279-282^\circ$ (из водн. сп.), затвердевает при 287° и вновь плавится при $347-350^\circ$ (разл.). Смесь 1 г I и 1 г $C_6H_5NHNH_2$ нагревают до плавления, затем растворяют в кипящей смеси спирта и диоксана, 1:1, из выпавшего осадка кипящим CH_3OH извлекают 0,09 г фенилгидразида I, т. пл. $253-255^\circ$ (разл.), нерастворимый в CH_3OH остаток перекристаллизовывают из диоксана и получают 0,1 г изомерного фенилгидразида, т. пл. $254-256^\circ$ (разл.). Смесь 1 г Na-соли I, 0,5 г *n*-толуидина и 0,5 мл HCl (*d* 1,2) кипятят 1 час, обрабатывают 20%-ной HCl и выделяют 0,1 г *n*-толуидида I, т. пл. $252-254^\circ$ (из сп.). Последний образуется также при нагревании 1 г I и 0,5 г *n*-толуидина (25 мин., $215-225^\circ$), выход 0,55 г. Смесь 2 г I в 50 мл спирта и 0,7 г пиперазингидрата в 10 мл спирта кипятят 40 мин., из фильтрата выпадает диацет. пиперазин-новая соль I, выход 1,1 г, т. пл. $227-229^\circ$ (из сп.). При кипячении (15 мин.) 1 г I и 2 г пиперазингидрата в 50 мл спирта образуются 0,15 монозамещ. пиперазиновой соли I, т. пл. $238-241^\circ$ (из сп.-бутанола). Смесь 1 г I и 1,42 г папаверина (II) в 50 мл CH_3OH кипятят до растворения осадка, затем кипятят еще 20 мин., при охлаждении выпадает папавериновая соль I, выход 1,7 г, т. пл. $181-183^\circ$ (из бутанола). Эта соль образуется также при нагревании ($160-170^\circ$) 0,75 г II и 0,566 г I, выход ~ 1 г, или при постепенном упаривании смеси 1 г II · HCl в 80 мл CH_3OH и 0,74 г Na-соли I в 60 мл CH_3OH , выход 1 г. Для полученных в-в приведены некоторые свойства (флуоресценция в УФ-свете, р-ция с H_2SO_4 , растворимость). С. Завьялов

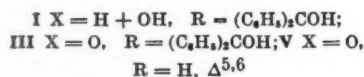
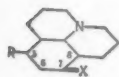
77837. К вопросу использования мочевой кислоты для получения лекарственных средств. Хмельевский В. И., Мед. пром-сть СССР, 1958, № 4, 11-14. Полученное ранее диацетильное производное 4,5-диаминоурацила (I) использовано для синтеза теофиллина (II) и кофеина. Омыление I 10 н. NaOH (2 часа, 100°) с последующим подкислением реакционной массы HCOOH (2 часа, 100°) приводит к формильному производному 4,5-диаминоурацила (III), выход 85%. III метилируют 2 молями $(CH_3)_2SO_4$ в р-ре NaOH в 1,3-диметил-4-амино-5-формилинурацил, который в сильнощел. среде ($85-90^\circ$) превращается в Na-соль

теофиллина (IV), из которой выделяют II, выход 67%. 1 моль $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ метилирует IV до I, выход 94–95%.

Л. Аксанова

77838. Алкалоиды ликоподия. VI. Реакции дифенильных производных дезоксидигидроаннотинина. Бетс, Мак-Лейн (Lycopodium alkaloids. VI. Reactions of the diphenyl derivative of desoxodihydroannotinine. Betts E. E., MacLean David B.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 3, 473–479 (англ.)

К р-ру $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ (из 4 г Li и 40 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$) в 150 мл эфира прибавлен р-р из 6 г дезоксидигидроаннотинина (Manske R. H. F., Marion L., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2126) в 100 мл эфира, смесь кипятили 2 часа. Получено 3,5 г дифенилдезоксидигидроаннотинина (I) $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{N}$, т. пл. 218–220° (из ацетона). Р-р 0,15 г I в 2,5 мл конц. HCl и 7,5 мл CH_3OH кипятили 2 часа. Получено ангидропроизводное I (II) в виде хлоргидрата $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{ON} \cdot \text{HCl}$, т. пл. 295° (из CH_3OH -ацетона). II, т. пл. 189–190° (из CH_3OH). Р-р 1,2 г Al (из $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3$) в 30 мл сухого толуола смешали с 0,5 г I в 1,5 мл циклогексана и кипятили 1,25 часа. Выделено 0,35 г оксикетона $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}$ (III), т. пл. 201° (из эф.). К р-ру 0,108 г I в 5 мл лед. CH_3COOH при 50–60° прибавлен избыток CrO_3 в водн. р-ре, через 10 мин. выделен диоксикетон (IV), $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}$; хлоргидрат, т. пл. 273° (из CH_3OH). К р-ру 1 г III в 20 мл лед. CH_3COOH при 50–60° прибавлен избыток конц. водн. р-ра CrO_3 . Получен IV в виде хлоргидрата. IV, т. пл. 208° (из CH_3OH); йодметилат, т. пл. 245° (из ацетона). IV является α -оксикетоном. 0,4 г IV восстановлено 1 г LiAlH_4 в эфирном р-ре (2 часа кипения). Получено триоксисоединение в виде хлоргидрата $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$, т. пл. 272° (из CH_3OH); основание, т. пл. 209° (из эф.). На окисление IV в лед. CH_3COOH расходуется 3 моля $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ (через 30 час.). Р-р 0,2 г I в 20 мл толуола кипятили 1 час с 1 мл циклогексана и 0,28 г свежеприготовленного трет-бутилата K. Получен α,β -ненасыщ. кетон $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ON}$ (V); хлоргидрат, т. пл. 261–262° (из ацетона); бромгидрат, т. пл. 267–268°



(из ацетона- CH_3OH). Аналогичное окисление I в C_6H_6 привело к образованию кетона $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}$ (VI), т. пл. 223°. Р-р 0,33 г III в 30 мл сухого толуола, 0,45 г трет-бутилата K кипятили 30 мин. в атмосфере N_2 . Выделен IV и бензидрол. 0,13 г III кипятили 12 час. с р-ром $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ в спирте. Получен VI. Кетоны III и VI могут быть эфирными только у $\text{C}_{(8)}$, кетон IV имеет OH в том же положении. Подтверждена частичная ф-ла аннотинина (РЖХим, 1958, 21602). Сообщение V см. РЖХим, 1958, 43501.

Т. Платонова

77839. Нитрование чаксина. Сингх, Найр, Саксена, Аггарвал (The nitration of chaksine. Singh Gurbakhsh, Nair G. V., Saxena S. S., Aggarwal K. P.), J. Scient. and Industr. Res., 1958, BC17, № 2, B90–B92 (англ.)

Найдено, что при действии на нитрат (I) чаксина (II) конц. H_2SO_4 р-ция сводится к простому нитрованию и получается сульфат (III) нитрочаксина $(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_4)_2\text{SO}_4$ (IV), т. пл. 170° (разл.; из водн. сп.); III также может быть получен при действии на сульфат II смеси H_2SO_4 с HNO_3 . Отсутствие COOH -группы доказывается нерастворимостью IV в холодном р-ре NaHCO_3 или Na_2CO_3 . При растирании III с холодным р-ром NaHCO_3 выделяют извлечением CHCl_3 основание IV $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_4$, т. пл. 171° (разл.; из сп.-хлф.). IV переходит в III при действии разб. H_2SO_4 ; оксалат IV $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ т. пл. 198° (разл.; из воды). Р-ция

нитрования II имеет сходство с известным превращением нитрата гуанидина (V) в нитро-IV при обработке H_2SO_4 и указывает на гуанидиновую функцию в молекуле II. На II не действует NaBH_4 (как известно $\text{C}=\text{N}$ -функция в V, амидинах и гидразидах не реагирует с LiAlH_4 и NaBH_4). Полоса 5,98 μ в ИК-спектре II подтверждает присутствие в нем $\text{C}=\text{N}$ -функции V; $\lambda_{\text{макс}}$ 271 μ в УФ-спектре II соответствует $\lambda_{\text{макс}}$ 265 μ lg ϵ 1,26 хлоргидрата V; ИК-спектре IV полоса 6,60 и 7,78 μ показывает присутствие $\text{N}-\text{NO}_2$ -группы, для нитро-V 6,23 и 7,6 μ . Отщепление IV и нитро-V к действию щелочей аналогично в обоих случаях происходит гидролиз с образованием к-т. II не изменяется при действии HNO_3 , но при этом образуется I, т. пл. 213°, идентичный с полученным из йодида II при действии AgNO_3 . При гидролизе II щелочью выделены: чаксиновая к-та (VI) $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4)$ — трикарбоновая к-та и 1-метилпимелиновая к-та. Спектральные четыре возможных изомера VI: $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ — оказались неидентичными с VI, хотя ИК-спектры этих метиловых эфиров этих к-т и триметилового эфира V очень сходны.

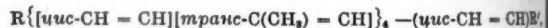
К. Уткин

77840. Успехи химии витаминов. Березовский В. М., Успехи химии, 1958, 27, № 5, 551–588

Обзор. Библ. 248 назв.

77841. Химическое строение рениератина. Ямагути (Chemical constitution of renieratene. Yamaguchi Masaru), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 9, 979–983 (англ.)

С целью установления строения основной компоненты каротиноидов губки *Reniera japonica* — рениератина (P) — исследованы его хим. и физ. свойства. Согласно эмпирич. ф-ле $\text{C}_{40}\text{H}_{48}$ (или $\text{C}_{40}\text{H}_{50}$), P содержит 14 или 15 двойных связей, однако он поглощает свет в той же области ($\sim 500 \text{ м}\mu$), что и γ -каротин, имеющий только 12 двойных связей. Это свидетельствует о присутствии в структуре P сравнительно слабо сопряженных элементов — тройных связей или ароматич. колец. Возможность присутствия тройных связей отвергается из-за отсутствия в ИК-спектре характерных полос. В то же время наблюдаются интенсивные полосы бензольной системы $\sim 800 \text{ см}^{-1}$. При медленном окислении P с поглощением двух атомов O образуются два альдегида: рениераль ($\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}$, т. пл. 199°) (I) и изорениераль ($\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}$, т. пл. 127°) (II), при окислении одна из внутренних двойных связей молекулы. При каталитич. гидрировании I и II поглощаются 12 молей водорода, откуда следует, что в молекулах обоих альдегидов имеется 11 связей $\text{C}=\text{C}$. При более энергичном окислении (хромовая к-та) исходного P, а также I и II образуется диальдегид, идентифицированный как кропетиндиальдегид. На основании полученных данных P приписывается строение



где R и R' — группы C_6H_{11} , содержащие бензольные кольца. С наличием бензольных колец в P не согласуется то обстоятельство, что при определении групп CH_3 P дает 7 молей уксусной к-ты, хотя следовало ожидать образования нелетучих поликарбоновых аматич. к-т и не более 4 молей уксусной к-ты. В.

77842. Фотолиз пиридоксальфосфата. Моррисон (The Photolysis of pyridoxal phosphate. Morrison A. L., Long R. F.), J. Chem. Soc., 1958, 1958, 211–215 (англ.)

Пиридоксальфосфат $\text{HC}=\text{NC}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{OH})\text{CR}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_4$

ОР(O)(OH)₂ (I) (R = CHO) (Ia) в водн. р-ре под действием света в отсутствие O_2 подвергается конден-

бензоинового типа с образованием $[(\text{OH})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2-\text{C}=\text{CHN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})\text{SSO}_2]$ (II) в присутствии O_2

образуется I ($\text{R} = \text{COOH}$) (16). Превращение I в II заканчивается за 1 час. и мало зависит от pH р-ра (2-8). Из 0,02 моля Ia в 250 мл воды с 0,03 экв NaOH (атмосфера N_2 , pH 7) при облучении солнечным светом 3 часа получают 4,6 г моногидрата II, т. пл. 235-240°; дигидрат диоксида II, т. разл. 212-214°. Из 500 мг II и H_2O_2 в щел. среде с дальнейшим подкислением получено 340 мг 16, т. пл. 203-205° (из воды). 16 получен также окислением I ($\text{R} = \text{CH}_2\text{NH}_2$) действием MnO_2 и H_2SO_4 . При УФ-облучении р-ра 2,65 г I в 150 мл 0,1 н. NaOH и пропускании O_2 через 6 час. получено 2,20 г 16. Кипячением 250 мг 16 в 10 мл конц. HCl 18 час. получено 135 мг лактона 4-карбокси-3-окси-5-оксиметил-2-метилпиридина, т. пл. 275-276°. К 530 мг Ia прибавляют 500 мг NaBH_4 в 10 мл 0,5 н. NaOH, через 5 мин. pH доводят до 5 и пропускают смесь через колонку с амберлитом XE-97, вымывают водой и выделяют пиридоксинфосфат, т. пл. 208-210°. При восстановлении II NaBH_4 образуется 5,5'-бис-(диоксифосфинилоксиметил)-3,3'-диокси-2,2'-диметил-4,4'-гидропиридин (III), т. пл. > 300°. При окислении 1 моля Ia 0,15 моля метaperиодата Na (IV) образуются 4 продукта, в том числе I ($\text{R} = \text{OH}$), при окислении 500 мг II эквимольным кол-вом IV получено только 485 мг 16. III с IV дает 16. В. Гиляров

77843. Токоферолы. Часть II. Синтез 7-метилтокола (η-токоферола). Мак-Хэл, Мамалис, Грин, Марцинкевич (Tocopherols. Part II. Synthesis of 7-methyltolcol (η-tocopherol). McHale D., Mamalis P., Green J., Marcinkiewicz S.), J. Chem. Soc., 1958, Apr. 1600-1603 (англ.)

Осуществлен синтез рац-7-метилтокола, т. е. η-токоферола (I). К 49,6 г толулгидрохинона в 100 мл эфира прибавляют 64 г Br_2 в 50 мл CHCl_3 , получают 5-бромтолулгидрохинон (II), выход 55 г, т. пл. 182-184° (из воды-сп.). Из 25 г II действием $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}_2\text{CO}_3$ в ацетоне (кипячение 3 часа) изготовлен его диметилловый эфир (ДМЭ), выход 26 г, т. пл. 91° (из водн. сп.). Дибензилловый эфир II, т. пл. 131° (из петр. эф.). Смесь 23,1 г ДМЭ II и 15,6 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ в 100 мл эфира прибавляют к 4,8 г Mg, кипятят 2 часа охлаждают до 0°, прибавляют р-р 15 г $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в 35 мл эфира, кипятят 2 часа, гидролизуют 50 мл 25%-ной H_2SO_4 , получают ДМЭ 5-(2'-окси)-этилтолулгидрохинона (III), выход 13,5 г, т. кип. 123-124°/0,2 мм, т. пл. 58-59° (из петр. эф.). Действием PBr_3 в петр. эфире (ПЭ) III превращают в ДМЭ 5-(2'-бром)-этилтолулгидрохинона (IV), выход 12,4 г (из 20 г III), т. пл. 56-58° (из водн. CH_3OH); побочный продукт — однозамещ. фосфит III, т. пл. 93-94° (из этилацетата). Озонированием 12 г фитола в 200 мг $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 12$ мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ (0°) с последующим добавлением 10,9 г Zn-пыли и 13 мл CH_3COOH получен 6,10,14-триметилпентадеканон-2 (V), выход 7,3 г, т. кип. 120-130°/0,2 мм, n_D^{20} 1,4441. К Mg-комплексу из 2,6 г IV (полученному, как из II, но с 1,6 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ и 0,48 г Mg) прибавляют 5,4 г V, кипятят 2 часа, гидролизуют разб. HCl (к-та), получают 7,8 г смеси спиртов; ее кипятят с 10 г HBr (к-та) и 100 мл CH_3COOH (6 час.), из продукта р-ции выделяют фракцию с т. кип. 220°/0,1 мм, выход 2 г, содержит 42% I; ее растворяют в ПЭ, хроматографируют на ZnCO_3 (обработанным Na-флуоресценном в CH_3OH и активированным при 150° 1 час, проявление петр. эф.-бэл.), зону с исчезнувшей флуоресценцией в УФ-лучах извлекают эфиром, получают 1,2 г неочищ. I (70%-ного). Из 0,2 г его в 10 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2 + 0,4$ мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ кипячением с 0,2 г хлорида 4-фенилазобензойной к-ты (1 час) выделяют 0,2 г 4-фенилазобензоата (ФАБ) I, т. пл.

55-56° (из пропанола-2), по-видимому, содержит р-ритель. Кипячением 0,1 г ФАБ I в 10 мл спирта + пропанола-2 (1:1) с КОН (20 мин.) получают I, выход 54 мг, т. кип. 150° (т-ра бани)/10⁻⁴ мм. Из 0,3 г неочищ. I и 0,4 г 3,5-динитробензазида в 5 мл толуола (кипячение 1 час в токе N_2) получен 3',5'-динитрофенилуретан (ДНФУ) I, выход 0,15 г, т. пл. 115-117° (из воды-сп.). Конденсацией 5 г 2,6-диметилгидрохинона с фитолом (Karrer, Helv. chim. acta, 1938, 21, 1234) синтезирован 5,7-диметилтокол (VI), т. пл. -4°, т. кип. 200-220°/0,05 мм, очищен через ФАБ, т. пл. 61° (из пропанола-2). ДНФУ IV, т. пл. 65° (из пропанола-2-воды). Приведены данные УФ-спектров токола и всех метилированных в бензольном ядре, моно-, ди- и три-метилтоколов. Ю. Малина

77844. Токоферолы. Часть II. Синтез токола. Мамалис, Мак-Хэл, Грин, Марцинкевич (Tocopherols. Part II. Synthesis of tocol. Mamalis P., McHale D., Green J., Marcinkiewicz S.), J. Chem. Soc., 1958, May, 1850-1852 (англ.)

Показано, что токол (I) образуется в одну стадию конденсацией фитола с хинолом в среде $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NCOOH}$ и может быть выделен без защиты OH-группы. Благодаря низкой реакционной способности в I не удается ввести обычными методами CH_3 -группу и I трудно окисляется. 2,93 г метилового эфира хинола, 7 г фитола в смеси $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NCOOH}$ нагревали 4 часа (кипение). Получен метиловый эфир I (II), выход 5,1 г, т. кип. 195-205°/0,04 мм, вторичная разгонка, т. кип. 150°/5 · 10⁻⁴ мм. Нагреванием 5 г II с HBr и HCl-к-той в CH_3COOH получили I, выход 3,8 г, т. кип. 200-220°/0,1 мм. Из I и 3,5-динитробензазида синтезирован уретан, т. пл. 97°. Аналогично II получен концентрат бензильного эфира I (III), т. кип. 190-200°/0,05 мм, который содержит до 27% I. Дистиллят III гидролизуют в спирте над Pd/C и разгоняли, т. кип. 130-140°/10⁻³ мм, содержит 57% I. По аналогии с II был получен I из 4,4 г хинола и 11,8 г фитола, выход 79%, т. кип. 200-220°/0,05 мм. Концентрат I обработали 4-фенилазобензоилхлоридом и $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ и получили 4-фенилазобензоат I, т. пл. 37-38° (из пропанола-2), при омылении которого КОН регенерирован I, т. кип. 130°/5 · 10⁻⁴ мм. II также был получен из I и $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, очищен над Al_2O_3 , т. кип. 130-140°/5 · 10⁻⁴ мм. Вторично III синтезирован из I и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$, т. кип. 150°/5 · 10⁻⁴ мм. В. Зеткин

77845. Витамины и антивитамины К. 2,4'-диметилловый эфир дикумарола. Хмелевская, Цесляк (Witamy i antywitamy K. 2,4'-dwumetylowy eter dikumarolu. Chmielewska Irena, Cieślak Jerzy), Roczn. chem., 1957, 31, № 3, 1079-1081 (польск.; рез. англ.)

Установленная ранее (РЖХим, 1958, 11457) α,γ-пироновая таутомерия для 3,3'-метилден-бис-(6-метил-2,4-пиронов) подтверждена для 3,3'-метилден-бис-(4-оксикумарина) получением 3,3'-метилден-бис-(4-метоксикумарина) (I) и 3-(4-метоксикумарин)-метилден-3'-(2'-метоксикумарина) (II). Метилированием CH_2N_2 1,7 г монометилового эфира дикумарола и разделением подобно эфирам дигидроангнолактона получены I и II. Из перхлората II (0,32 г, т. пл. 141-142°) получают II, т. пл. 159-161° (из бэн.); не дающий перхлората I (1,5 г) выделяют непосредственно, т. пл. 154-156°. Смесь I и II, т. пл. 131-133°. Приведены кривые УФ-спектров I и II. А. Краевский

77846. Исследования в области синтеза противораковых витаминов. VI. Синтез 2-холестанилиден-этанала-1. Майлс, Приззинг (Studies in the synthesis of the antirachitic vitamins. VI. The synthesis of 2-cholestanylideneethanal-1. Milas Nicholas A., Priesing Charles P.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2189-2194 (англ.)

Изучены пути получения 2-холестанилиденэтанола-1 (I), промежуточного продукта для синтеза гомологов витамина D, исходя из холестеранона (II). К 0,5 л жидкого NH_3 , насыщенного C_2H_2 , добавляют 3,2 г Li, затем за 30 мин. (в токе C_2H_2) вводят 25 г II в миним. объеме смеси эфир-толуол (1:1), через 24 часа по испарении NH_3 добавляют 100 г винной к-ты в 300 мл воды, продукт р-ции нагревают в вакууме (90–100°, 1 час), примесь II отделяется реактивом Жирара Р, получают 3-этинилхолестанол-3 (III), выход 75–80%, т. пл. 163° (из лигр.), $[\alpha]_D^{25} + 22,4^\circ$ (хлф.). При гидрировании 10 г III в 300 мл абс. спирта с 2,5 г 1%-ного Pd/CaCO_3 (1 моль H_2) образуется 3-этинилхолестанол-3 (IV), выход 90%, т. пл. 122° (из лигр.), дальнейшее гидрирование IV, а также гидрирование III над PtO_2 приводит к 3-этилхолестанолу-3, т. пл. 139°. При взаимодействии I моля PBr_3 , 2,4 моля IV и 1 моля пиридина в эфире (0°, 1 час, и 40–50° 1 час, атмосфера N_2) образуется 1 г смеси 18% 3-этинилхолестана-3 (V) и 82% 1-бром-2-холестанилиденэтана, после обработки р-ра 1 г этой смеси в 100 мл циклогексана р-ром 0,3 г CH_3COOK в 100 мл лед. CH_3COOH (60–70°, 3 часа, атмосфера N_2), продукт р-ции содержит 55% 1-ацетокси-2-холестанилиденэтана (VI) и 45% V (в обоих случаях состав смеси по данным УФ-спектра). При обработке смеси этилацетатом выделяется V, т. пл. 84–86° (из сп.). Хроматографированием из петр. эфира на Al_2O_3 (ток N_2 , последовательное вымывание петр. эф., эф. и CH_3OH) выделен VI, выход 25–30%. Кипячением 0,6322 г VI в 100 мл 95%-ного спирта с 0,2 г KOH (2 часа) получен 2-холестанилиденэтано-1 (VII), выход 75%, т. пл. 136,5–138° (из водн. сп.). К р-ру 0,31 г VII в 100 мл C_6H_6 добавляют смесь из 0,075 г CrO_3 , 2 мл воды, 1 мл H_2SO_4 и 20 мл лед. CH_3COOH (0°, 0,5 час; 20°, 0,5 часа; 60–70°, 1 час, атмосфера N_2), получают I, после очистки через аддукт с NaHSO_4 выход 50%, т. пл. 114–115° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{25} - 9,38^\circ$ (хлф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 244–245° (из сп.-этилацетата или хлф.- CH_3OH); оксим, т. пл. 140°, т. размягч. 110° (из сп.). Общий выход I 20%, считая на IV. К 0,5 г IV в 100 мл $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ прибавляют 3 мл 0,4 M р-ра бромгидрата пиридина в лед. CH_3COOH (110–140°, 1 час, атмосфера N_2), получают VI, выход 75–80%, содержит примесь V (при понижении т-ры до 110–120° выход VI снижается до 42,5%); после перехода через VII к I выход I 30%, считая на IV. Смесь 63,8% V и 36,2% VI в метилцеллозолье при обработке лед. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$ (100–110°, атмосфера N_2) за 5 час. конвертируется до состава 57% VI и 43% V; через 8 час. содержание VI 46%. Чистый V в циклогексане присоединяет CH_3COOH (100–125°) и образует VI, выход 38%. При работе без промежуточного выделения VII 9 г IV в 100 мл C_6H_6 обрабатывают дважды поочередно р-рами 1 мл конц. H_2SO_4 в 25 мл воды и 0,8 г CrO_3 в 25 мл воды (0°, 1 час, 20°, 20 час.), получают 4,5 г чистого I и 1,5 г VII; общий выход I 50% (на IV). Следующий метод синтеза I является наилучшим. К р-ру $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC} \equiv \text{CMgBr}$ в 400 мл эфира (из 2,4 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 5,1 г Mg и 16,12 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC} \equiv \text{CH}$) прибавляют 40,6 г II в 400 мл эфира (0°, 1 час; 20°, 24 часа, атмосфера N_2), затем р-р 31,6 г винной к-ты в 200 мл воды, эфирный р-р встряхивают со смесью $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgSO}_4$, продукт р-ции (44 г) кристаллизуют из ацетона, сушат в вакууме (20°, 24 часа) получают сольват 3-этоксигетинилхолестанола-3 (VIIIa) $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, т. пл. 85–86°, при нагревании в вакууме (64°, 24 часа) превращается в чистый аморфный 3-этоксигетинилхолестанол-3 (VIIIb), $[\alpha]_D^{25} + 7,8^\circ$ (хлф.). Данные ИК-спектров VIIIa и VIIIb указывают на наличие водородных связей. В присутствии минер. к-т (даже в виде следов в воздухе) VIII количественно перегруппиро-

вывается в этиловый эфир (ЭЭ) холестанилиденуксусной к-ты (IX-к-та), т. пл. 74° (из CH_3OH -этилацетата); при щел. гидролизе последнего получается IX, т. пл. 226–227° (из сп.), а при гидрировании над PtO_2 получается ЭЭ холестанилуксусной к-ты (X-к-та), т. пл. 62° (из водн. сп.). Свободная X, т. пл. 180° (из сп.). Гидрированием VIIIa над 2%-ным Pd/CaCO_3 в абс. спирте (1,1 моля H_2) получают неочищ. 3-этилхолестанол-3, выход почти колич.; р-р 80 г его в 200 мл петр. эфира встряхивают с 200 мл 2 н. H_2SO_4 (20°, 24 часа); после очистки встряхиванием с Al_2O_3 выделяют 73 г I. Приводятся данные ИК-спектров I–VII, VIII (а и б), IX, ЭЭ IX и УФ-спектров I, V, IX и ЭЭ IX. Сообщение IV и V см. РЖХим, 1958, 4755, 54107.

З. Серебряков

77847. Изучение саркомицина. III. Синтез 2-метилциклопентанон-3-карбоновой кислоты и ее активность. IV. Получение производного саркомицина с гидразином изоникотиновой кислоты и его стабильность. V. Производное саркомицина с гидразином никотиновой кислоты. VI. Полимер саркомицина. Хара, Ямада, Акита (Studies on sarkomycin. III. On the synthesis of 2-methylcyclopentanone-3-carboxylic acid and its activities. IV. Preparation of sarkomycin-INAH derivative and its stability. V. On the nicotinic acid hydrazide derivative of sarkomycin. VI. On the polymer of sarkomycin. Hara Takeshi, Yamada Yujiro, Akita Eiichi, J. Antibiotics, 1957, A 10, № 2, 80–84; 62–65; 66–69; 70–73 (англ.).

III. Синтезирована dl-2-метилциклопентанон-3-карбоновая к-та (I), т. пл. 94–95° (ее 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 185–189°, методом Ньюмена и др. (см. РЖХим, 1956, 3783). Показано, что она обладает небольшим противоопухолевым действием на карциному Эрлиха, но не активна в отношении *Staphylococcus aureus* 209 P. I токсична. На-соль I не эффективна во всех случаях испытания.

IV. Было найдено, что маслянистый концентрат, содержащий свободную к-ту саркомицина (II), реагирует с гидразидом изоникотиновой к-ты (III) с образованием биологически активного и обладающего малой токсичностью производного (III), λ (макс.) 500 мμ (в изопропиловом спирте) и 470 мμ (в 5%-ном водн. CH_3COOH), в 0,1 н. HCl максимум отсутствует. Оптимальные условия получения IV: разбавляют II двумя объемами изопропилового спирта, смешивают с 10% по весу III и нагревают до 40–50°. Наибольшая активность наблюдается при проведении р-ции в условиях, способствующих максим. окраске. IV более стабилен, чем II, судя по сохранению антибактериальной и противоопухолевой активности во всех случаях определения (в 10% водн., нейтр. и кислом р-рах в нейтр. и лиофильном порошках), кроме этанольного р-ра.

V. При добавлении гидразида никотиновой к-ты к маслянистому концентрату, содержащему свободную к-ту II, получают III (оптимальные условия р-ции: проводят в изопропиловом спирте, 1–10% по весу II, выход 40–44%, после переосаждения 27–29%), λ (макс.) 261 мμ (в дистил. воде), т. пл. 100° (разл.), pH 0,1% водн. р-ра 3,54, азота в III содержится 8,24% (метод Дюма), оно легко растворимо в воде и метаноле, плохо в абс. этаноле и холодном изопропиловом спирте. III обладает антибактериальной активностью на *S. aureus* 209 P (15 ед/г), LD₅₀ 700 мг/кг мыши после внутривенного введения, 2 мг II на мышь в день имеет подавляющий эффект на карциному Эрлиха. II менее стабильно, чем аналогичное производное с гидразидом изоникотиновой к-ты в водн. и спирт. р-рах за исключением 10% этанола (5°); в порошкообразном состоянии их стабильность одинакова.

VI. Из кислой фракции, содержащей II, очищ. мето-

инденукусе-
Н-атилладе-
учается IX,
ти над PbO_2
(X к-та),
пл. 180° (из
 Pd/CaCO_3 в
щ. 3-этил-
го в 200 мл
 H_2SO_4 (20°
 Al_2O_3 , выде-
лов I—VII,
V, IX и 33
4755, 54107.
Серебряно-
из 2-метил-
ее актив-
омидина с
го стабили-
гидразини-
ромидина.
Barkomycin.
entanone-3-
paration of
ity. V. On
Barkomycin.
Takeishi,
Antibiotics,
—73 (англ.).
анон-3-кар-
итрофенил-
мена и др.
а обладает
на карпи-
tarphulos-
ффекина.
центрат, со-
ой к-ты к
свободную
ия р-ции:
% по весу
27—29%
(разл.), pH
ится 8,24%
и метано-
ропиловой
ивности по-
ыпи после
ден имеют
а. II менее
гидразидом
за исклю-
ом состо-
ичиц, мето-

дом жидкостной экстракции, было получено высоко-
молекулярное соединение (V) т. пл. 280°, при нанесе-
нии II тонким слоем на пластинку. Р-ция длится ме-
сяц. Для ее ускорения добавляют перекись лаурилла
(длится неделю), перекись бензоила, 3% H_2O_2 (длит-
ся день, в этом случае прибавляется BaO_2 и $(\text{NH}_4)_2$
 S_2O_8). V — кислое в-во, нерастворимое в воде и орга-
нич. р-рителях за исключением водн. формамида и
диметилформамида. II не обладает антибакте-
риальной активностью на *S. aureus* 209P и противо-
опухолевой активностью, но имеет некоторое лечеб-
ное действие на мозоли на руках и ногах человека.
Сообщение II см. РЖХим, 1958, 28940. Е. Клейнер

77848. Комплексное соединение тетрациклина с мо-
чевинной. Смит, Маллер, Маркс, Уинтербот-
том, Дёршук (Tetracycline-urea compounds.
Smith Leland L., Muller Siegfried A.,
Marx Michael, Winterbotten Robert, Do-
erschuk Albert P.), J. Organ. Chem., 1958, 23,
№ 5, 721—724 (англ.)

Найден простой метод отделения антибиотика тет-
рациклина (I) от его производных, основанный на
способности I вступать в комплекс (KM) с эквивалент-
ным кол-вом мочевины (II). Смешивают 5 г хлоргид-
рата I с 25 мл насыщ. р-ра II, разбавляют 25 мл воды,
осадок промывают водой и получают тригидрат KM,
выход 3,34 г, т. пл. 143—146° (разл.), $[\alpha]_D^{25}$ 222° (с 0,5;
 CH_3OH), —229° (с 0,5; 0,03 н. HCl), обугливается при
нагревании > 100°. При получении из I выход три-
гидрата KM 90%. При подкислении HCl-к-той до pH
1,7 р-ра тригидрата KM в $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ регенерируется
хлоргидрат I. При обработке р-ра I в метилизобутил-
метане насыщ. р-ром II в воде при pH 5,5 (конечный
pH 3,0) получен моногидрат KM, выход 90%, стабилен
при 60° в течение 8 дней. Образование KM весьма
специфично. I растворяется в II и немедленно выпа-
дает KM. В этих же условиях 7-хлор-, 5-окс-, 4-эпи-,
7-хлор-4-эпи-, ангидро- и изо-7-хлортетрациклины не
выпадают в виде KM. I не образует KM с соединения-
ми, родственными II (производные II, гуанидин,
 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, HCONH_2 , CH_3CONH_2). Способ особенно удоб-
ен при выделении I из продуктов ферментации
Streptomyces aureofaciens или при получении I вос-
становлением 7-хлортетрациклина. Приведены таб-
лицы растворимости I и моногидрата KM в различных
р-рителях, растворимости в II производных I, ста-
бильности моногидрата KM, а также спектры исследо-
ванных продуктов.

В. Зеткин
77849. Исследование аминокислот. Окисление ами-
носпиртов хромовой кислотой. Оломуцкий, Мар-
шак (Recherches sur les aminoacides. Oxidation
chromique des amino-alcools. Ołomucki Martin,
Marszak Iśraël), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 11,
1714—1717 (франц.)

Окислением аминокислот хромовой к-той (I) полу-
чают аминокислоты: из 8,8 г 4-диметиламинобутано-
ла-1 в 35 мл ацетона и 0,075 моля водн. H_2SO_4 окисле-
нием смесью 10 г I и 16 г H_2SO_4 (2—3 часа) при 20°
после разбавления водой и нейтр.-ции BaCO_3 получили
4,6 г γ-диметиламиномасляной к-ты (II), т. пл. 100°.
Встречным синтезом II получена гидрированием 4-ди-
метиламинобутин-2-овой-1 к-ты, синтезированной окис-
лением 4-диметиламинобутин-2-ола-1 с помощью I,
выход 40%, т. разл. 220—222°. Из N,N-диметиламинол-
амина I получили 56% N,N-диметилглицина, т. пл.
176—178° (из спирта осаждением ацетоном), 180—181°
(возгонкой при 110—120°/0,5 мм); хлоргидрат, т. пл.
189—190°.

А. Юркевич
77850. Синтез аминокислот из 2-фенил-4-этоксимети-
леноксазола-5. Сообщение 2. Реакция с индолом.
Новый метод синтеза триптофана. Канэко,
Оидзуми, Кацура (Kaneko Takeo, Oizumi

Kiyoshi, Katsura Hakuji), Нихон кагаку
дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., Nippon
kagaku zasshi, 1958, 79, № 1, 91—94 (японск.)

Из 2-фенил-4-этоксиметиленоксазола-5 (I) при
нагревании с индолом в CH_3COOH получают 4β-индо-
лил-2-фенилоксазолон-1 (II) (кристаллогидрат с CHCl_3
красного цвета), который размыкается под действием
 NaOH и дает α-бензоиламино-β-индолил-акриловую-3
к-ту (III). Последнюю гидрируют и образовавшийся
бензоилтриптофан (IV) омыляют действием Ba(OH)_2 ,
получают триптофан. При нагревании I с индолом
и полифосфорной к-той (V) получают желтую моди-
фикацию II (IIa), которая получается из II при на-
гревании с V и превращается во II при нагревании
в CHCl_3 и в пиридине. Нагревают 1 г индола с 2,2 г I
в 10 мл CH_3COOH 3 часа при 120—130° и отгоняют
 CH_3COOH . Получают II, выход 47%, т. пл. 220—221°
(из хлф.). Из 1,2 г индола и 2,2 г I после 1-часового
нагревания при 80—85° и 30-минутного при 120—130°
в V (из 32 г P_2O_5 и 20 мл H_3PO_4 , d 1,71) получают IIa,
выход 62%, т. пл. 185—186° (из хлф.). Нагревают 4 г II
в 400 мл 1%-ного NaOH при 100° и подкисляют 1 н.
 HCl , получают III, выход 83%, т. пл. 233—234° (из сп.),
аналогично получают III из IIa; этиловый эфир III,
т. пл. 204—205° (из 70%-ного сп.). Нагревают 100 мг
III в 5 мл $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 5 мин. при 140°, получают II,
выход 90%. Гидрируют 1,5 г III в 15 мл 1 н. водн.
 NaOH 10 час. при 20°. Получают IV, т. пл. 193—194°
(из 50%-ного сп.) (Elks J. и др., J. Chem. Soc., 1944,
629). Приведены УФ-спектры II и IIa. Сообщение 1
см. РЖХим, 1958, 8151.

Н. Шевцов
77851. Синтезы стеариламинокислот. Зелен, Ха-
винга (Synthesis of stearyl amino-acids. Zeelen
F. J., Havinga E.), Recueil trav. chim., 1958, 77,
№ 3, 267—272 (англ.)

Синтезированы стеариламинокислоты (I) конденса-
цией стеарилхлорида (II) с эфирами аминокислот
в системе CHCl_3 -вода. р-р K_2CO_3 или KHCO_3 с после-
дующим омылением полученных эфиров I. К р-ру
0,05 моля метилового эфира α-аминоэнантовой к-ты
в 50 мл CHCl_3 , 5 г K_2CO_3 и 25 мл воды добавляли при
интенсивном размешивании по каплям 0,05 моля II
в 50 мл CHCl_3 , через 1,5 часа отгоняли р-ритель,
выход метилового эфира стеарил-α-аминоэнантовой
к-ты (III к-та) 15 г, т. пл. 55—56° (из CH_3OH). Анало-
гично получали метиловый эфир N-стеарилсерина
(IV), т. пл. 91,5—92,5° (из CH_3OH -этилацетат), 0,01 моля
IV суспендировали в 25 мл 1 н. NaOH , нагревали до
кипения, добавляли диоксан до прозрачного р-ра,
реакционную смесь кипятили 1 час, разбавляли 250 мл
воды и подкисляли конц. HCl ; выход стеарилсерина
3 г, т. пл. 106—108° (из ацетона или этилацетата).
Также получили III, т. пл. 97—99°. Аналогично выде-
лены стеарилпроизводные (приведены аминокислота,
т. пл. в °C, $[\alpha]_D^{25}$, т. пл. в °C метилового эфира-
 $[\alpha]_D^{25}$: глицил, 124, —, 82,5—84, — (этиловый эфир,
т. пл. 82—83°); аланин, 115,5—117, —, 76,5—77, —;
L-аланин, 103—104, —, 83,5—84, +4; α-аминомасля-
ная, 105—107, —, 70—71, —; норвалин, 102—103, —,
77—77,5 — (этиловый эфир, т. пл. 66,5—67°); норлей-
цин, 99, —, 69—70, —; аминокаприловая (V), 90,5—
91,5, —, 56,5—57,5 —; α-аминопеларгоновая (VI), 93,
—, 57,5—58, —; α-аминокапроновая (VII), 81—82, —,
57—57,5, —; α-аминоундециловая (VIII), 87—88, —,
57—57,5, —; α-аминолауриновая (IX), 81—82, —, 61,5—
62, —; α-аминотридециловая (X), 84—85, —, 62—63;
—; α-аминомиристиновая, 85,5—87, —, 60,5—62, —;
α-аминопентадециловая (XI), 94—95, —, 63—64, —;
α-аминогептадециловая (XII), 94—95, —, 65,5—66, —;
α-аминостеариновая, —, —, 65,5—66, —; треонин,
111—112, —, 84,5—85, —; фенилаланин, 95,5, —, 86—88,
— (изопропиловый эфир, т. пл. 69,5°); тирозин, 127—

128, —, 98—98,5, —; L-тирозин, 134,5—138, +42, 102,5—105, +58; дистеароил-L-цистин, 116—117, —65, 107,5—108, +60; L-цистин, —, —, 85,5—87, +40; метионин, 91—93, —, 76,5—77, —; L-глутаминовая, 117, +3, 84—87, +18 (этиловый эфир, т. пл. 84—87°, $[\alpha]_D^{22} +18^\circ$); L-лейцин, 93, +5, 64—65, +7. Суспензию 11 г V в 110 мл безводн. CH_3OH насыщали HCl до растворения через 12 час ($\sim 20^\circ$) и реакционную смесь упаривали, выход хлоргидрата метилового эфира V 12 г, т. пл. 93—94° (из этилацетата). Аналогично получали хлоргидраты метиловый эфиров к-т (приведена к-та, т. пл. в $^\circ\text{C}$ хлоргидрата): VI, 71—75; VII, 96; VIII, 82; IX, 99,5; X, 84—85; XI, 93—95; XII, 106—107. В. Т.

77852. Синтезы некоторых N(γ -DL-глутамил)-аминотрилов. Шевчук (Otrzymanie niektórych N-(γ -DL-glutamyl)-aminotryli. Szewczuk Apolinary, Roczn. chem., 1958, 32, № 1, 131—134 (польск.; рез. англ.).

Синтезированы N-(γ -DL-глутамил)-аминоацетонитрил (I), N-(γ -DL-глутамил)-аминопропионитрил (II), N-(γ -DL-глутамил)-бутиронитрил (III) (аналогично King F. E., Kidd D. A., J. Chem. Soc., 1949, 3315). $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (IV) для синтеза I получен новым методом из 18,2 г хлоргидрата IV с 23 г Ag_2O в 50 мл эфира; выход 54%, т. кип. 61—63°/15 мм. 3,9 г безводн. фталилглутамин растворяют в 8 мл горячего диоксана, охладив, вносят 1,7 г свежеперегнанного IV и нагревают; через 1 час экстрагируют 30 мл эфира, последний промывают 10 мл 10%-ного р-ра Na_2CO_3 , добавляют 3 мл 24%-ного водн. р-ра $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и оставляют на 2 суток. Смесь разбавляют 10 мл воды, подкисляют 2 н. HCl-кой (по конго), фильтрат перемешивают с 8 г Ag_2O , подкисляют 2 н. HJ до pH 7 и упаривают в вакууме до 4 мл. Продукт осаждают 20 мл 99%-ного спирта, I вновь растворяют в воде и пересаждают из спирта, выход 51%, т. пл. 193—194° (разл.), pK 2,2 и 9,2 R_f 0,68 (ватман № 1 в феноле, насыщенном водой). После гидролиза в 10 н. HCl (12 час., 120°) на бумажной хроматограмме найдены глутаминовая к-та (V) и глицин. К 20 г KCN в 50 мл воды при 10° вливают по каплям 13,2 г свежеперегнанного CH_3CHO , затем 15 г H_2SO_4 в 50 мл воды в течение 30 мин., перемешивают 15 мин. и экстрагируют $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$ (VI) эфиром; выход VI 50%, т. кип. 78—80°/10 мм. Аммонолиз VI до $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CN}$ (VII) проведен по методу Кука (Cook A. H., Levy A. L., J. Chem. Soc., 1950, 643). $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$ (VIII) получен подобно VI, выход 60%, т. кип. 93°/12 мм. Аммонолиз VIII до $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CN}$ (IX) аналогичен аммонолизу VI; IX, т. кип. 76—78°/15 мм. Из VII получают II, а из IX получен III аналогично I из IV, выходы для II и III соответственно 54 и 51%, т. пл. 195° (разл.) и 193° (разл.), pK 2,2 и 9,1, 2,2 и 9,2, R_f 0,75 и 0,82. Кислый гидролиз II и III дал V и соответственно аланин и α -аминомасляную к-ту. А. Краевский

77853. Получение тиотаурина (аминоэтантисульфоновая кислота). Сёрбу (Preparation of thiotaurine (aminoethanethiosulfonic acid). Šerbo Bo, Acta chem. scand., 1958, 12, № 1, 146 (англ.).

Таурин превращен в фталимидэтансульфохлорид, последний в гипотауриин (I), выход 80%. I при обработке полисульфидом аммония дает тиотаурин (2-аминоэтантисульфокислота), выход 40%, т. пл. 213° (разл.; из сл.-воды). В. Тынянская

77854. Молекулярная перегруппировка при реакции цистеина с 1-фтор-2,4-динитробензолом. Берчфилд (Molecular rearrangement in the reaction of cysteine with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene. Burchfield H. P., Nature, 1958, 181, № 4601, 49—50 (англ.).

Приводятся спектрофотометрич. и колориметрич. данные, свидетельствующие о том, что при р-ции цистеина (I) с 1-фтор-2,4-динитробензолом (II) имеет место образование промежуточного соединения (III),

благодаря чему II реагирует с I и другими SH-соединениями примерно в 10^3 быстрее, чем с соединениями, содержащими только первичные амино- или COOH-группы. Р-ция протекает по следующей схеме: $\text{I} + \text{II} \rightarrow 2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SCH}_2\text{CH}(\text{N}+\text{H}_3)\text{COO}^-$ (III) $\rightarrow 2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{SH})\text{COO}^- + \text{H}^+$. С. Фреанья

77855. N-трифторацетиламинокислоты. XI. Синтез 6-диазо-5-кето-L-норлейцина и 7-диазо-6-кето-2-L-аминоэнантовой кислоты. Вейганд, Бестман, Калгер (N-Trifluoracetyl-aminosäuren. XI. Synthese des 6-Diazo-5-oxo-L-norleucins und der 7-Diazo-6-oxo-2-L-amino-önanthsäure. Weygand Friedrich, Bestmann Hans Jürgen, Klieger Erich, Chem. Ber., 1958, 91, № 5, 1037—1040 (нем.).

Произведен синтез антибиотика 6-диазо-5-кето-L-норлейцина (I) (см. РЖХимБх, 1957, 15730), исходя из трифторацетил (ТФА)-производных аминокислот. 3 г этилового эфира N-ТФА-5-диазо-4-кето-L-норваллина в 130 мл диоксана и 7 мл воды облучают специальной лампой (Horner L., Spietschka, Chem. Ber., 1952, 85, 225) до окончания выделения N_2 , упаривают, остаток растворяют в спирте, обрабатывают животным углем, снова упаривают, растворяют в C_6H_6 и добавляют 5 мл дициклогексиламины. Выход 5-дициклогексиламиновой соли 1-этилового эфира N-ТФА-L-глутаминовой к-ты (II) 74%. 19 г 5-хлорангидрида 1-этилового эфира N-ТФА-L-глутаминовой к-ты прибавляют к эфиру CH_2N_2 , выход этилового эфира N-ТФА-6-диазо-5-кето-L-норлейцина (III) 95%, т. пл. 17—18°. Р-р I в 1 мл спирта гидролизуют 10 мл 1 н. NaOH 30 мин. 0—5°, добавляют ТФА до pH 4,5, фильтрат упаривают при $\sim 20^\circ$ и высаживают I ацетоном, выход I 78%. Аналогично II получена 6-дициклогексиламиновая соль 1-этилового эфира N-ТФА-2-L-аминоадипиновой к-ты (IV) с выходом 65%, т. пл. 156—157° (из эф.-метанола), $[\alpha]_D^{22} -25,0^\circ$ (с 0,68; CH_3OH). 4,7 г IV в 60 мл C_6H_6 нагревают с 7 мл SOCl_2 (1 час, 50°), фильтрат упаривают и отгоняют с абс. C_6H_6 , остаток растворяют в абс. эфире и добавляют эфирн. р-р CH_2N_2 , выход этилового эфира N-ТФА-7-диазо-6-кето-2-L-аминоэнантовой к-ты (V) 78%, т. пл. 74—75° (из диизопропилового эф.), $[\alpha]_D^{22} -22,7^\circ$ (с 1,49; CH_3OH). Омылением 30 мин. 0,85 г V в 8,5 мл 1 н. NaOH при 0° подкислением ТФА до pH 5,4 и обработкой как I получена 7-диазо-6-кето-2-L-аминоэнантовая к-та (VI), выход 78%, т. пл. 125—126° (разл.). VI слабо задерживает рост *B. coli* 1883С. Сообщение X см. РЖХим, 1958, 46956. Л. Шахновский

77856. Об избирательном расщеплении эфирных групп в N-ацилированных аминокислотах и пептидах при помощи ацидолиза. Ташнер, Купрешевский, Либерец (O selektywnym rozszczepianiu grup estrowych N-acylowanych estrów aminokwasów i estrów peptydów za pomocą acydolizy. Taschner E., Kupryszewski G., Liberek B., Roczn. chem., 1956, 30, № 2, 643—646 (польск.; рез. англ.).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{COOR}$ (I), где $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ или $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (Ia), так же как и эфир пептида $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CONHCH}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 4 избирательно расщепляются по эфирной группе при $\sim 20^\circ$ за 4—6 дней в CH_3COOH и HBr (1 моль I на 1,5 моля HBr). 2-, 3- или 4- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{COOR}$ в указанных условиях не расщепляются, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOR}$ расщепляется сравнительно трудно, а $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOR}$ легко. Образование $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_5$ при р-ции с Ia говорит о том, что происходит ацидолиз за счет CH_3COOH . Присутствие небольших кол-в воды практически не влияет на ацидолиз. В. Скородумов

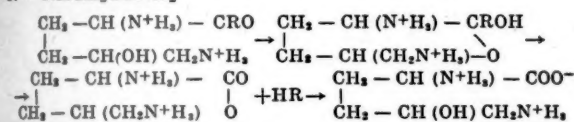
77857. Синтез L-аргинил-L-аргинина. Зервас, Отанн, Уайниц, Гринштейн (A synthesis of L-arginyl-L-arginine. Zervas Leonidas, Otann Theodore, Winitz Milton, Greenstein

Jesse P.), Arch. Biochem. and Biophys., 1958, 75, № 1, 290—291 (англ.)

Получен дипептид L-аргинил-L-аргинин (I). L-аргинин превращают в N^ω, N^ω, N^ω-трикарбобензоксик (кбз)-L-аргинин (II). II в CHCl₃ с бензиловым эфиром N^ω-кбз-L-аргинина в присутствии SiCOOC₂H₅ и (C₂H₅)₃N^ω дает бензиловый эфир N, N^ω, N^ω-три-кбз-L-аргинин-N^ω-кбз-аргинина (III), т. пл. 160° (из этилацетата). При восстановлении III над Pd-чернью в CH₃OH-CH₃COOH образуется I (масло), который хроматографируют в системах: HCOOH—вода—трет.-C₄H₉OH (15:15:70), R_f 0,11, и CH₃OH—вода—пиридин(40:10:1), R_f 0,09. Дигидрат дифаванната I, т. пл. 230—234°; трипикролат I, т. пл. 290—295°.

Ю. Чхиквадзе
77858. О пептидах. Сообщение VII. Метод получения производных оксизилилпептида. Цан, Цюри (7. Mitteilung über Peptide. Eine Methode zur Darstellung von Hydroxy-lysylpeptid-Derivaten. Zahn Helmut, Zürn Ludwig), Liebigs Ann. Chem., 1958, 613, № 1—3, 76—83 (нем.)

Воздействием NH₃ или гидразина на дикарбобензоксик (кбз)-DL-оксизилин-δ-лактон (I) или ди-кбз-DL-аллооксизилин-δ-лактон (II) получены соответствующие амиды и гидразиды без нарушения их конфигурации; в силу своей лабильности эти в-ва уже при действии NaHCO₃ вновь превращаются в лактоны. Взаимодействием II с амидами аминокислот — глицин-амидом (III) и аланинамидом (IV), в диоксане при 100° получены кбз-DL-аллооксизилил-DL-глицинамид (V) и ди-кбз-DL-аллооксизилил-DL-аланинамид (VI); реакция также проходит без эпимеризации. Хроматографические исследования показали, что гидролиз амидной связи 1 час в 1 н. HCl при 80° глицилаланинамида (т. пл. 146—147°, из сп.) протекает легче, чем пептидной. В этих же условиях аллооксизилилаланинамид гидролизует до аллооксизилина и IV, а последний — в аланин, что, вероятно, является результатом образования промежуточного лактона (см. схему), где R = NHCH₂CONH₂



Следовательно, оксизилил-пептидная связь, аналогично серин-пептидной, относится к лабильным к кислотам связям в белках. 200 мг I в 25 мл метанола 20 мин. кипятят с 50 мл 5%-ного метанольного р-ра NH₃, выход ди-кбз-DL-оксизилинамида 89%, т. пл. 154°; аналогично, с выходом 85%, получен ди-кбз-DL-аллооксизилинамид. 630 мг I в 15 мл абс. сп. и 0,1 мл гидразингидрата кипятят 30 мин., выход гидразида 82%, т. пл. 145° (из сп.); так же получен гидразид из II с выходом 80%, т. пл. 163°. Нагреванием 1,24 г II с 0,31 г DL-IV в 5 мл диоксана получен VI, выход 32%, т. пл. 182—184° (из диоксана и метанола); аналогично из эквимольных кол-в II и III за 30 мин. получено 43% V, т. пл. 83—85° (из сп.). Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 46962.

Л. Шахновский
77859. Изучение пептидов и белков с помощью расщепления. Часть IV. Образование солей 2-ациламино-тиазолона-5 при каталитическом расщеплении N-ацилтиокарбамоилпептидов и их отношение к нуклеофильным реагентам. Элмор, Тосленд (Degradative studies on peptides and proteins. Part IV. The formation of salts of 2-acylaminothiazol-5-ones by acid-catalysed degradation of N-acylthiocarbamoylpeptides and their behaviour towards nucleophilic reagents. Elmore D. T., Toseland P. A.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2460—2466 (англ.)

При расщеплении этилового эфира N-ацилтиокарбамоилглицилглицина RNHCSNHCH₂CONHCH₂CO₂C₂H₅ (I) катализируемом к-тами, образуются не 3-ацил-2-тиогидантоины (как предполагалось ранее), а соли 2-ациламинотиазолона-5 R'CHC(O)SC(NHR)=N+HX—

(II). Нуклеофильные реагенты — вода, спирт, амины — реагируют с II с образованием N-ацилтиокарбамоил-аминокислот, эфиров RNHCSNHCH₂CO₂R' (III) или амидов RNHCSNHCH₂CONHR' (IV). УФ и ИК-спектры полученных соединений идентичны со спектрами этих в-в, синтезированных другими путями. В суспензию 4 г Ia (R = C₆H₅CO) в сухом CH₃NO₂ пропускают при 0° сухой HCl. Выход IIa 2,25 г (R = C₆H₅CO, R' = H, X = Cl), т. пл. 192—193° (разл.). IIa получен также из IIIa (R = C₆H₅CO, R' = R'' = H) и PCl₅ в эфире + диоксан. Кипятят 20 мг IIa с 4 мл воды 5 мин. и выделяют 14 мг IIIa, т. пл. 202—203°. Нагревают 100 мл IIa в 10 мл CH₃OH (5 мин ~ 100°) и высаживают IIIb (R = C₆H₅CO, R' = H, R'' = CH₃) эфиром, т. пл. 98°. Аналогично получают IIIв (R = C₆H₅CO, R' = H, R'' = C₂H₅) из IIa и спирта, выход 85%, т. пл. 129° (из сп.-петр. эф.). Нагреванием 165 мг C₆H₁₁NH₂ в 10 мл CHCl₃ с 360 мг IIa и последующим упариванием р-рителя получают 118 мг IVa (R = C₆H₅CO, R' = H, R'' = C₆H₁₁), т. пл. 203,5—204° (из сп.). Нагревают 476 мг IIIa, 198 мг C₆H₁₁NH₂, 542 мг тетраэтилпирофосфата (V) в 2 мл диэтилфосфата (VI) 1 час при 90° и высаживают 478 мг IVa водой. Нагревают смесь 1,4 г IIa и 1,5 сухого NH₄CNS в 25 мл лед. CH₃COOH при ~ 100° до растворения и выливают в 300 мл воды. Выход 1-бензоилтиокарбамоил-2-тиогидантоина 0,92 г, т. пл. 189—192° (разл.; из этилацетата-петр. эф.). n-Толуидид N-карбобензоксик-(кбз)-глицина, т. пл. 153—154° (из петр. эф.), при обработке HBr в лед. CH₃COOH дает n-толуидид глицина (VII) (бромгидрат), т. разл. > 200° (из сп.-эф.). Аналогично из n-толуидида N-кбз-DL-аланина, т. пл. 153—153,5° (из CHCl₃-петр. эф.), получают n-толуидид DL-аланина (VIII) (бромгидрат), выход 87%, т. пл. 203—204° (из сп.), и из n-толуидида N-кбз-DL-фенилаланина, т. пл. 157° (из CHCl₃), получают толуидид DL-фенилаланина (IX) (бромгидрат, моногидрат), т. пл. 210—210,5° (из сп.-эф.). Гидрируют n-толуидид N-кбз-DL-норлейцина, т. пл. 149,5—150,5° (из этилацетата-петр. эф.), над PdO в р-ре CH₃OH + несколько капель CH₃COOH, катализатор обрабатывают этилацетатом и разб. HCl, после подщелачивания водн. слоя и извлечения этилацетатом получают n-толуидид DL-норлейцина (X), выход 72%, т. пл. 63,5—64° (из петр. эф.). n-N-кбз-анилид N-кбз-глицина, т. пл. 144—145° (из этилацетата-петр. эф.) гидрируют над PdO в CH₃OH-диоксане, получают n-карбоксанилид глицина (XI), т. пл. 240° (разл.). IVb (R = C₆H₅CO, R' = CH₃, R'' = n-C₆H₄CH₃) образуется из VIII с C₆H₅CONCS в эфире (выход 92%) или из VIII и метил-N-бензоилдтиокарбамолатом (XII) в спирте-эфире (выход 89%), т. пл. 207—207,5° (из сп.). Суспензию 300 мг IVb в 9 мл лед. CH₃COOH насыщают сухим HCl, встряхивают 1 час и высаживают эфиром 150 мг IIb (R = C₆H₅CO, R' = CH₃, X = Cl), т. пл. 187—189 (разл.). Из 167 мг IIb и 66 мг n-толуидина в CHCl₃ высаживают петр. эфиром 86 мг IVb (из сп.). Гидролизом IIb аналогично IIa получают IIIг (R = C₆H₅CO, R' = CH₃, R'' = H), выход 92%, т. пл. 155—157°. IIIг образуется также из XII и DL-аланина. Из IIb и спирта получают IIIд (R = C₆H₅CO, R' = CH₃, R'' = C₂H₅), выход 77%, т. пл. 121°. Ia (R = C₆H₅Cl₂CO) образуется из метил-2,4-дихлорбензоилдтиокарбамолат (XIII) и этилового эфира глицилглицина, выход 77%, т. пл. 206,5—207° (из пропанола-1). Р-р 1 г Ia в 5 мл CF₃COOH оставляют на 4 часа при ~ 20°, выливают в 200 мл абс. эфира при 0°, к упаренному фильтрату

прибавляют петр. эфир. Получают **Пв** ($R = C_6H_5Cl_2CO$, $R' = H$, $X = CF_3CO_2$). Из **Пв** и спирта образуется **Ппе** ($R = C_6H_5Cl_2CO$, $R' = H$, $R'' = C_2H_5$), выход 45%, т. пл. 142,5—143,5°. **Ппе** получают также из **ХIII** и этилового эфира глицина в $CHCl_3$, выход 50%, т. пл. 145,5—146,5° (из CCl_4). **Пв** с 25%-ным водн. диоксидом дает **Ппж** ($R = C_6H_5Cl_2CO$, $R' = R'' = H$), выход 37%, т. пл. 197—197,5° (разл.; из сп.-петр. эф.). Из **ХIII** и глицина в 67%-ном водн. диоксиде при pH 8,8 и 37° также получают **Ппж**. Нагревание **Пв** с $n-NH_2C_6H_4COOH$ в $CHCl_3$ -диоксиде (2:1) дает **IVв** ($C_6H_5Cl_2CO$, $R' = H$, $R'' = n-C_6H_4COOH$), выход 82%, т. пл. 260—261° (из бэл.-пиридина). Аналогично **Пб** из 265 мг **IVг** ($R = CH_3CO$, $R' = H$, $R'' = C_6H_4CH_3$) получают 94 мг **Пг** ($R = CH_3CO$, $R' = H$, $X = Cl$), т. пл. 176° (разл.). **Пг** образуется также из **Пиз** ($R = CH_3CO$, $R' = R'' = H$) и PCl_3 в эфире-диоксиде, выход 84%, т. пл. 178—183° (разл.). В-во неустойчиво. **Пд** ($R = CH_3CO$, $R' = H$, $X = CF_3CO_2$) получают аналогично **Пв** из **Иб** ($R = CH_3CO$), т. пл. 105—106°. Обработка **Пд** водой и спиртом дает **Пиз**, т. пл. 200—202°, и **Пии** ($R = CH_3CO$, $R' = H$, $R'' = C_2H_5$), т. пл. 105°. Из **Пд** и *п*-толуидина в теплом $CHCl_3$ образуется **IVг**, т. пл. 237—239° (разл.; из сп.). **IVг** получают также из 220 мг **Пиз**, 107 мг *п*-толуидина, 300 мг **V** в 6 мл **VI**. Нагревают при 100°—110° 1 час 350 мг **Пиз**, 330 мг $n-NH_2C_6H_4CO_2C_2H_5$ (**XIV**), 520 мг **V** в 3 мл **VI** и прибавляют воды. Получают 550 мг **IVд** ($R = CH_3CO$, $R' = H$, $R'' = C_6H_4CO_2C_2H_5$), т. пл. 226—227° (разл.; из сп.- $CHCl_3$ -петр. эф.). **IVд** образуется также из **Пд** и **XIV** в $CHCl_3$. Из 895 мг метил-*N*-ацетилдитиокарбамата (**XV**) с 640 мг **XI** в 67%-ном водн. диоксиде при pH 9 и 37° получают 660 мг **IVе** ($R = CH_3CO$, $R' = H$, $R'' = C_6H_4COOH$), т. пл. 260—262° (разл.; из бэл.-пиридина). **IVе** образуется также из **Пд** и $NH_2C_6H_4COOH$ в сухом диоксиде. Из **VIII** и **XV** при 20° в спирте-эфире (4:1) образуется **IVж** ($R = CH_3CO$, $R' = CH_3$, $R'' = C_6H_4CH_3$), выход 93%, т. пл. 218° (из сп.). **Пе** ($R = CH_3CO$, $R' = CH_3$, $X = Cl$) получают из 279 мг **IVж** аналогично **Пб**, выход 43 мг, т. пл. 144—148° (разл.). **Пе** образуется также из **Пик** ($R = CH_3CO$, $R' = CH_3$, $R'' = H$) и PCl_3 в эфире-диоксиде, выход 76%. **IVз** ($R = C_6H_5CO$, $R = CH_2C_6H_5$, $R'' = C_6H_4CH_3$) получают с выходом 58% из **IX** и **XII** в $CHCl_3$, т. пл. 176—176,5° (из сп.). **IVи** ($R = C_6H_5CO$, $R' = m-C_6H_4$, $R'' = C_6H_4CH_3$) образуется с 85% выходом из **X** и **XII**, т. пл. 179—179,5° (из сп.-петр. эф.). **IVз** и **IVи** не образуют **II**, вероятно, из-за пространственных затруднений. Часть **III** см. РЖХим, 1957, 11879.

77860. Реакции 1,5-дифтор-2,4-динитробензола с инсулином. Сообщение 1. Синтезы модельных соединений. Цан, Мейенхофер (Reaktionen von 1,5-Difluor-2,4-dinitrobenzol mit Insulin. 1. Mitteilung. Synthese von Modellverbindungen. Zahn Helmut, Meienhofer Johannes), Makromolek. Chem., 1958, 26, № 1-2, 126—152 (нем.; рез. англ.)

В развитие работ Санджера по химии инсулина исследовалась возможность применения 1,5-дифтор-2,4-динитробензола (**I**) для определения *N*-концевых аминокислот, а также аминокислот, имеющих активные боковые цепи. Для синтеза модельных в-в изучена реакция **I** с хлоргидратами эфиров глицина (**II**), *DL*-фенилаланина (**III**), *L*-тирозина (**IV**), и *DL*-лизина (**V**), которая приводит в зависимости от колич. соотношения реагирующих в-в к 1-фтординитрофенил-(ФДНФ)-аминокислотам или динитрофенилен-(ДНФ)-бис-аминокислотам. Омылением эфиров ФДНФ-аминокислот и ДНФ-бис-аминокислот получены соответствующие к-ты. Из эфиров ФДНФ-аминокислот и хлоргидратов эфиров аминокислот получены несимметричные ДНФ-бис-аминокислоты. Все в-ва идентифицированы по т-рам плавления, по данным 1- и 2-мерной

хроматографии на бумаге в различных системах р-рителей, УФ-спектрам и дебаграммам. Производные, полученные из **II** и **III**, растворимы в эфире, а из **IV** и **V** нерастворимы. Синтезированные в-ва оказались более устойчивыми к гидролизу, чем динитрофенильные производные Санджера. К р-ру 10 ммоль **I** в 60 мл ацетона приливали р-р 10 ммоль хлоргидрата эфира аминокислоты и 2,5 г $NaHCO_3$ в 50 мл смеси вода-ацетон (2:1), выдерживали 5 час. при 10°, нагревали до 50—60°, подкисляли HCl до pH 3 и осаждали водой. Получены следующие этиловые эфиры ФДНФ-аминокислот (перечислены здесь и далее аминокислота, выход в %, т. пл. в °C): **II**, 94, 140; **III**, 81, 76; *N*-хлорацетил-**L**-**IV** (**VI**), 42, 5, 114; *N*- α -ацетил-**DL**-**V** (**VII**), 30, 134. Аналогично получены этиловые эфиры ДНФ-бис-аминокислот: **II**, 72, 198; **III**, 70, 140; **VI**, 71, 140, $[a]_{D^{25}}^{25} + 32,2^\circ$ (с 3; $HCOOH$); **VII**, —, 168. Аналогично получены диэтиловые эфиры 1,5-ДНФ-ди-(аминокислот): 1-глицин-5-*DL*-фенилаланин, 80, 128; 1-глицин-5-*O*-*N*-(хлорацетил-*L*-тирозин), 69, 185; 1-глицин-5-*N*-*e*-(*N*-ацетил-*DL*-лизин), 77, 130; 1-*GL*-фенилаланин-5-*N*-*e*-(*N*-ацетил-*DL*-лизин), —, 120; 1-*DL*-фенилаланин-5-*O*-(*N*-хлорацетил-*L*-тирозин), 31, 140; 1-*O*-(*N*-трифторацетил-*L*-тирозин)-5-*N*-*e*-(*N*-ацетил-*DL*-лизин), 71, 147. Все эфиры гидролизуют кипячением с HCl и выделяют соответствующие к-ты: 1) ФДНФ-5-аминокислоты: **II**, —, 202; **III**, 96, 195; хлоргидрат **IV**, 85, 300; *N*-*e*-**V**, —, 173; 2) 1,5-ДНФ-бис-аминокислоты: **II**, 94, не плавится до 300°; **III**, —, 250; **IV** (хлоргидрат), 81, не плавится до 300°, $[a]_{D^{25}}^{25} + 6,77^\circ$ (с 2; $HCOOH$); *N*-*e*-*N*-*e*-**V**, —, не плавится до 310°; 3) Смешанные ДНФ-1,5-бис-аминокислоты: 1-глицин-5-*DL*-фенилаланин, 94, 229; 1-глицин-5-*O*-*L*-тирозин, 73, не плавится до 300°; 1-*DL*-фенилаланин-5-*O*-*L*-тирозин, 94, 255; 1-*DL*-фенилаланин-5-*N*-*e*-*DL*-лизин, —, —; 1-*O*-*L*-тирозин-5-*N*-*e*-*DL*-лизин, —, не плавится до 300°.

77861. Химия дезоксирибонуклеозидов и дезоксирибонуклеотидов. Майкелсон (The organic chemistry of deoxynucleosides and deoxynucleotides. Michelson A. M.), Tetrahedron, 1958, 2, № 3—4, 333—344 (англ.) Обзор. Библи. 27 назв. J. A.

77862. Строение и синтез гипоглицина. Питре (Struttura e sintesi della ipoglicina A. Pitre D.), Farmaco. Ed. scient., 1958, 13, № 5, 406—409 (итал.) Обзор. Библи. 9 назв.

77863. Строение эгелина. Чакраварти, Дасгупта (The structure of aegelin. Chakravarti R. N., Dasgupta B.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1580—1582 (англ.)

Описаны детали выделения эгелина (**I**) и синтеза **I** и его производных (предварительное сообщение см. РЖХим, 1956, 54572). Из спирт. экстракта воздушных молодых листьев *Aegle marmelos* выделяют **I** эфиром, выход 0,15—0,2%; ацетат **I**, т. пл. 123—125° (из водн. CH_3OH); бензоат **I**, т. пл. 147—148° (из сп.). Гидрированием 1,3 г *п*-метоксибензоилацианида в 15 мл CH_3COOH (над 0,1 г PtO_2 , 20 мин., 2 моля H_2) с последующим добавлением 0,46 мл конц. H_2SO_4 получен ω -амино-*п*-метоксиацетофенон, выделенный в виде кислого сульфата (**II**), выход 1,3 г, т. пл. 167—168° (из CH_3COOH). При конденсации 0,3 г **II** с 0,3 г транс- $C_6H_5CH=CHCOCl$ в водн. р-ре $NaOH$ образуется эгелин (**III**), выход 0,2 г; семикарбазон (**СК**) **III**, т. пл. 234—235° (разл.). Аналогично из **II** и $C_6H_5CH_2CH_2COCl$ получен дигидро-**III**; **СК**, т. пл. 138—140° (из водн. сп.). В тех же условиях, но при применении р-ра **II**, предварительно гидрированного (с PtO_2), образуются соответственно **I** и дигидро-**I**. Приведены данные УФ-спектры **I**, **II** и **III**.

77864. О мускарине. Сообщение 9. О синтетическом, *dl*-мускарине и трех его стереоизомерах. Синтез, *dl*-эпиалломускарин. Сообщение 10. Расщепление

d,l-мускарин на оптические антиподы. Эйгстер, Хефлигер, Денс, Жиро (Über synthetisches *d,l*-Muscarin und seine drei Stereoisomeren. Synthese des *d,l*-epiallo-Muscarin. 9 Mitteilung über Muscarin. Spaltung von *d, l* Muscarin in die optischen Antipoden. 10. Mitteilung über Muscarin. Eugster C. H., Häfliger F., Denss R., Girod E.), Helv. chim. acta., 1958, 41, № 3, 705—712; 886—888 (нем.)

9. Синтетическому *d,l*-мускарину (I) сопутствуют стереоизомеры *d,l*-эпимускарин (II), *d,l*-алломускарин (III) и *d,l*-эпипалломускарин (IV). Наилучший выход IV достигнут при восстановлении нормускарона (V) по Меервейну — Пондорфу: 15,8 г V кипятят с р-ром 50 г $[(CH_3)_2CHO]_2Al$ в 250 мл *изо*- C_3H_7OH (1,5 часа, с отгонкой ацетона), из продукта р-ции перегонкой выделяют фракцию 59—60°/8—10⁻³ мм, которую хроматографируют из C_6H_6 на Al_2O_3 , вымывают эфиром (контроль по ИК-спектру) 810 мг *нор*-IV. После перегонки при 10⁻³ мм (т-ра блока 100—110°) из *нор*-IV действием CH_3J получен йодид IV, т. пл. 159—160° (из ацетона- CH_3OH). Тетрафенилборат (ТФБ) IV, т. пл. 191—192° (из ацетона-сп.); тетрахлораурат (ТХА) IV, т. пл. 97—98° (из воды). Йодид IV переведен в хлорид IV (действием $AgCl$ в спирте), очищенный хроматографией на целлюлозе (р-ритель $n-C_4H_9OH-NH_4OH$ -вода), т. пл. 159—161° (из *изо*- C_3H_7OH -эф.); обратный переход осуществлен на анионите. Окислением 14,3 мг хлорида IV в 2 мл воды (O_2 над Pt) получено 19,5 мг ТФБ алломускарона (VI-основание), т. пл. 191—192° (из ацетона-сп.). Из побочных продуктов при взаимодействии KBH_4 с 2-метил-5-диметиламинометилдигидрофураном-3 выделено основание, образующее йодметилат, т. пл. 147,5—148,5°. Аналогично из продуктов восстановления V ($LiAlH_4$) выделено другое основание; его йодметилат $C_9H_{22}O_2N$, т. пл. 89,5—90,5° (оба из ацетона). Приведен краткий обзор данных по синтезу и выделению I и его изомеров и свойств солей I—V и мускарона (VII). Цис- и транс-расположение определяется: для $(CH_3)_2NCH_2$ и HO -групп по νOH (в CCl_4), для $(CH_3)_2NCH_2$ и CH_3 -групп окислением O_2 над Pt. Приведены кривые ИК-спектров йодидов I, III, IV, VI, VII; хлорида I; ТФБ I, VI; ТХА VI, VII.

10. Расщепление I проведено через кислые соли с оптич. антиподами ди-*n*-толуилвинной к-ты (VIII). Из 1,067 г йодида I действием Ag_2O (из 3 г $AgNO_3$) в 30 мл спирта получено жидкое основание, которое обработкой р-ром 1,37 г (—)-D-VIII в 37 мл *изо*- C_3H_7OH превращено в смесь солей. Из р-ра кристаллизуется соль (—)-I, выход 245 мг, т. пл. 151—152° (из *изо*- C_3H_7OH), содержит 1 молекулу H_2O , проведением через анионит переведена в хлорид (—)-I, т. пл. 179—180° (из *изо*- C_3H_7OH -ацетон), $[a]_D^{20} -8,4^\circ$ (с 2,9; сп.). Из маточного р-ра выделена кислая соль (+)-I и D-(—)-VIII, т. пл. 152—153°, превращенная в хлорид (+)-I, т. пл. 177—179° (из *изо*- C_3H_7OH -ацетон), $[a]_D^{20} +4,9^\circ$ (с 2,8; сп.). Смесь кислых солей из маточных р-ров переведена в смесь оснований и обработана (+)-L-VIII, в этом случае первой кристаллизуется кислая соль (+)-I, превращенная в хлорид (+)-I, $[a]_D^{20} +7,8^\circ$ (с 2,0; сп.). Для хлорида (+)-I, полученного через соль с (+)-L-VIII из йодида *d,l*-I, $[a]_D^{20} +8,1^\circ$. Биология. Активность хлорида (—)-I составляет ~ 5% от активности хлорида природного (+)-I. Сообщение 8 см. РЖХим, 1958, 74195.

Э. Серебряков

77865. Идентичность мевалоновой и хиновой кислот. Тамура, Фолкерс (Identity of mevalonic and hiochic acids. Tamura Gakuzo, Folkers Karl), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 5, 772 (англ.). На основании ИК-спектров, а также одинаковой микробиологич. активности по отношению к *Lactobacillus acidophilus*, *L. homohiochi*, *L. heterohiochi* показана

идентичность мевалоновой (РЖХим, 1957, 74333) и хиновой к-т.

С. Давыдова

77866. Некоторые вещества конских бобов. Аббот, Гров, Мак-Клоски (Some constituents of the broad bean. Abbot M. T. J., Grove John Frederick, McCloskey P.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1699—1701 (англ.).

Из эфирного экстракта тканей побегов *Vicia faba* L., мацерированных в воде, выделен кемферол (I), содержание его 180 μ г. В водн. р-ре $NaHCO_3$ в присутствии воздуха I превращается в *n*-оксисбензойную к-ту, переход прослеживается спектрофотометрически (приведены кривые УФ-спектров). В корнях *V. faba* найдены фумаровая к-та и бетулин (II); содержание II 81 μ г. Предполагается, что присутствие I определяет сопротивляемость *V. faba* патогенным грибам; однако ни I, ни II в конц-ии 100 мг/мл не активны против *B. subtilis* и *Botrytis allii*. Приведены рентгено-кристаллографич. данные для производных II: этанолата $C_{30}H_{50}O_2 \cdot C_2H_5OH$ (III) и диацетата (IV), данные УФ-спектра I и ИК-спектров I, III и IV.

А. Краевский

77867. К проблеме строения ликомаразмина. Бреннер, Тамм, Китт (Zum Problem der Struktur des Lycomarasmis. Brenner M., Tamm R., Quitt P.), Helv. chim. acta., 1958, 41, № 3, 763—773 (нем.).

Предлагаемая для ликомаразмина (I) бициклич. структура (см. РЖХим, 1958, 61149), должна образовываться из ее таутомерной формы *N*-(α -окси- β -глицилокси)-пропиониласпарагина (II). Переход от II к I неудаётся; по-видимому, бициклич. структура нестабильна и I обладает иным строением. Синтез II осуществлен следующим путем. 132 г *n*- $C_4H_9OCOSCH_2OH$ обрабатывают р-ром 23 г Na в 500 мл CH_3OH и затем (после ударивания) р-ром 115 мл $C_6H_5CH_2Cl$ в 100 мл $C_6H_5CH_3$ (кипчение 6 час.), выход жидкой α -бензилгликолевой к-ты (III) 64%; ее действием CH_2N_2 переводят в метиловый эфир (МЭ), выход 55%, т. кип. 133—135°/11 мм, 141—143°/18 мм, *d* (18°) 1,104, n_D^{20} 1,50; амид III, т. пл. 91°. Из 29 мл МЭ III и 16 мл $HCOONH_4$ под действием $(C_6H_5)_3SK$ в эфире (15°, 3,5 часа) образуется МЭ *S*-формил- α -бензилгликолевой к-ты, выход 43%, т. кип. 93—94°/0,02 мм. Восстановлением последнего $NaBH_4$ в CH_3OH (5—20°) получен неочищ. МЭ α -бензилокси- β -оксипропионовой к-ты (IV к-та), выход 90%, масло; амид IV, т. пл. 112—114° (из хлф.-эф.); гидразид IV, т. пл. 86—88° (из хлф.-птр. эф.). Омылением МЭ IV (2 н. NaOH на холоду) получена неочищ. IV, выход 90%, масло. При нагревании смеси 3 г IV, 6,4 г бензильного эфира *O*-карбобензокси-(кбз)-глицилсалициловой к-ты и 4,2 мл $N(C_2H_5)_3$ (80°, 1 час) образуется α -бензилокси- β -(*N*-кбз)-глицилоксипропионовая к-та, выход 47%, т. пл. 88—90° (из хлф.-птр. эф.). 1,9 г последней в тетрагидрофуране (ТГФ) в присутствии 0,77 мл $N(C_2H_5)_3$ реагирует с 0,52 мл $ClCOOC_2H_5$. Образовавшийся смешанный ангидрид при действии 2,25 г (15 ммоль) моногидрата *L*-аспарагина (V) в 10 мл р-ра Na_2CO_3 (20°, 2 часа) дает несколько кристаллич. фракций с общим выходом 50%, из них выделен α -бензилокси- β -(*N*-кбз)-глицилоксипропионил-*L*-аспарагин, т. пл. 151—153° (из ацетона-эф.); 470 мг последнего в 30 мл лед. CH_3COOH подвергают исчерпывающему гидрогенолизу над 300 мг 10%-ного Pd/C, причем с почти колич. выходом образуется II — гигроскопичное масло, R_f 0,48 (C_6H_5OH -вода, 4:1) и 0,45 (C_6H_5OH -0,1 н. HCl, 4:1). При неполном гидрогенолизе образуется главным образом α -бензилокси- β -глицилоксипропионил-*L*-аспарагин, R_f 0,80 и 0,76 соответственно. Последний, как и II, при обработке 6 н. HCl (150°, 16 час.) образует равные кол-ва глицина (VI) и аспарагиновой к-ты. Частичный гидролиз II водой (20°, 4 дня), 6 н. HCl

(80°, 15 мин.) или 34%-ным NH_3 (20°, 6 час.) дает только VI или амид VI; CH_3COCOON , образующейся при гидролизе I, не обнаружено. При обработке II 1 н. р-ром $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ в $(\text{CH}_3)_3\text{CON}$ (20°, 4 часа) образуется только VI; не обнаружено даже следов I или глицероилглициласпарагина. Описаны два неудачных варианта синтеза II. Из β -хлормолочной к-ты (VII) действием CH_3N_2 с выходом 85% получают МЭ VII, т. пл. 22–23° (из петр. эф.), т. кип. 85–86°/11 мм; при р-ции МЭ VII с NaJ в ацетоне образуется МЭ β -йодмолочной к-ты (VIIa), нестойк, т. пл. 51–53° (из CS_2 -петр. эф.). Взаимодействием МЭ VII с COCl_2 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ в присутствии антипирина получен МЭ кбз- β -хлормолочной к-ты (VIII к-та), выход 75%, т. кип. 126–127°/10–2 мм. Действие NaJ в ацетоне на МЭ VIII приводит к МЭ кбз- β -йодмолочной к-ты (VIIIa к-та), выход 73%, т. кип. 122–125°/10–2 мм. Гидрогенолизом МЭ VIIIa над Pd/C в ТГФ получен VIIa. Попытки ввести МЭ VII, МЭ VIII и МЭ VIIIa в р-цию с Ag -солью VI не удалось. Этиловый эфир (ЭЭ) VII при действии COCl_2 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ в присутствии антипирина образует ЭЭ VIII, выход 62%, т. кип. 143–145°/0,07 мм. Гидрогенолизом ЭЭ VII над Pd/C в ТГФ получен исходный ЭЭ VII. Из Pb -соли оксипировиноградной к-ты (получена в 2 стадии из $\text{BrCH}_2\text{COCOON}$) и безводн. H_3PO_4 в абс. эфире получена безводн. жидкая к-та, на которую действуют р-ром кбз-VI + $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ + COCl_2 в присутствии пиридина. Получается жидкая кбз-глицилоксипиридиноградная к-та (IX), содержащая примесь кбз-VI. При гидрогенолизе IX над Pd/C в р-ре спирт-2 н. HCl образуется смесь VI и глицилоксипиридиноградной к-ты, R_1 0,25 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ -0,1 н. HCl , 4:1). При действии $\text{SiCOOC}_2\text{H}_5$ и $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в диоксане на неочищ. IX получается смешанный ангидрид, из которого при обработке V и 2 н. NaOH образуется жидкий кбз-глицилоксипиридиноградный паразин (X) с примесью кбз-глициласпарагина, а при обработке р-ром $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$ образуется жидкий n -нитрофениловый эфир кбз-глицилоксипиридиноградной к-ты (побочно n -нитрофениловый эфир кбз-VI, т. пл. 105–107°); из последнего действием V и MgSO_3 в диоксане получен X, т. пл. 160–164°, загрязненный серосодержащими примесями. Гидрогенолиз жидкого X над Pd/C в CH_3COOH приводит к II с очень низким конечным выходом. Т-ры плавления исправлены.

Э. Серебряков

77868. Аналоги тироксина с группами, создающими пространственные помехи. Хараш, Саха (Sterically hindered analogs of thyroxine. Kharasch Norman, Saha Narendra N.), Science, 1958, 127, № 3301, 756 (англ.)

В развитие предыдущих работ (РЖХим, 1957, 54352; РЖХимБх, 1958, 19131) синтезированы «хиндерины» — в-ва, могущие являться ингибиторами тироксина (Т); они должны содержать достаточно большие заместители, блокирующие р-ции окисления Т и его аналогов *in vivo* до их хиноидных производных. «Хиндерин А» названа β -[3,5-дифод-4-(4'-окси-3',5'-ди-*трет*-бутил)-фенокс]-фенилпропионовая к-та (I). Конденсацией 2,6-ди-*трет*-бутилгидрохинона (синтезированного из 2,6-ди-*трет*-бутилфенола) с этиловым эфиром β -(3,5-динитро-4-оксифенил)-пропионовой к-ты получен этиловый эфир β -[3,5-динитро-4-(4'-окси-3',5'-ди-*трет*-бутил)-фенокс]-фенилпропионовой к-ты, т. пл. 94–95°, последний восстанавливают до диамина, диазотируют и йодируют по р-ции Зандмейера. Полученный этиловый эфир I, т. пл. 120–121°, омыляют до I, т. пл. 197–198° (из водн. сп.). Приводятся биологич. испытания I.

А. Краевский

77869. Природа гомовитексина. Уолли (The nature of homoviteixin. Whalley W. B.), Chemistry and Industry, 1958, № 12, 361–362 (англ.)

Витексин (I), т. пл. 260–263° (из водн. пиридина или диоксана), плохо растворим в спирте; при выпаривании спирт. р-ра I образуется изоморфная модификация I, т. пл. 255° (разл.), по-видимому, идентичная с гомовитексином (II), хорошо растворимая в спирте и снова превращающаяся в I при кристаллизации из водн. пиридина. Судя по различию т-р плавления, II не идентичен с сапонаретином (РЖХимБх, 1958, 24849). Необычная С—С-связь остатка сахара с ароматич. частью молекулы имеется, кроме указанных в-в, также в барбалоине, бергенине и, вероятно, карминовой к-те и осуществляется особым биосинтетич. путем.

А. Краевский

77870. Встречающийся в природе изомер лейкоантоцианидина пелтогинол. Форсайт, Хассалл, Робертс (A naturally-occurring isomer of the leucoanthocyanidin Peltogynol. Forsyth W. G. C., Hassall C. H., Roberts J. B.), Chemistry and Industry, 1958, № 22, 656–657 (англ.)

Из водн. экстракта сердцевины дерева *Peltogyne porphyrocardia* выделен наряду с пелтогинолом (I) изомер последнего «пелтогинол В» (сп. РЖХим, 1957, 63688), т. пл. 130–140° (разл.; из хлф.-сп.); тетраацетат II, т. пл. 240°, $[\alpha]_D^{25} +262^\circ$. Триметилпроизводное II, т. пл. 140°, образует моноацетат, т. пл. 182°, а при окислении MnO_2 дает триметилпелтогинон (III), полученный аналогично из триметил-I. При нагревании I либо II с разб. к-той образуется смесь I и II. Восстановление III (NaBH_4) приводит к триметил-I. При плавлении на воздухе II (в отличие от I) легко образует пелтогинидин. По-видимому, НО-группа при $\text{C}(4)$ в молекуле II расположена аксиально (как и Н-атом при $\text{C}(3)$), а в молекуле I экваториально. А. Краевский

77871. Синтез дикарбоновой кислоты $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ — продукта расщепления пикротоксина. Гхосал, Синха, Багчи (Synthesis of the dicarboxylic acid $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ — degradation product of picrotoxin. Ghosal Monojit, Sinha Biswajit, Bagchi P.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 584–586 (англ.)

К р-ру Mg -комплекса из 45 г $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ в смеси 132 мл эфира и 44 мл C_6H_6 (без тиофена) добавляют (0°) 29 г безводн. CdCl_2 , кипятят 45 мин., отгоняют эфир, вводят 176 мл C_6H_6 , отгоняют 22 мл его, быстро добавляют смесь 47,1 мл $\text{SiCO}(\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и 44 мл C_6H_6 , кипятят 1 час (атмосфера N_2), получают этиловый эфир γ -(2-метилбензоил)-масляной к-ты (I), выход 19 г, т. кип. 157,5°/4 мм; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 100° (из сп.). Гидролизом I (NaOH в водн. спирте) получена соответствующая I к-та (II), т. пл. 80° (из водн.- CH_3COOH). При взаимодействии Mg -комплекса из 105,5 г $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ с 50 г циклопентанона в эфире образуется 1-*о*-толуилциклопентанол-1, выход 12,5 г, т. кип. 110–115°/6 мм, который без очистки, окислен CrO_3 в CH_3COOH (< 25°), получено 1,6 г II. Нагреванием смеси 4 г NaOH , 42 мл диэтиленгликоля, 5,9 г I и 8,5 мл 50%-ного $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (140°, 1 час, затем 200°, 3 часа) получена *о*-толилвалериановая к-та (III), выход 3,9 г, т. пл. 58,5–59° (из петр. эф.). При нагревании 5 г III с 153 г P_2O_5 и 97,5 мл 89%-ной H_3PO_4 (100°, 24 часа) образуется 1-метилбензосульфон-5 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (IV), выход 4,9 г, т. пл. 65° (из CH_3OH); ДНФГ, т. пл. 240° (из бзл.-этилацетата). Конденсацией 2,1 г IV с 1,8 г HCOOC_2H_5 в присутствии $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ (из 0,55 г Na) в C_6H_6 (0°, 12 час., атмосфера N_2) получен 6-формил-IV, выход 1,8 г, т. кип. 133°/0,4 мм, который при окислении KMnO_4 , а также при озоноллизе дает γ -(2-карбокси-6-метилфенил)-масляную к-ту, т. пл. 136–136,5° (из бзл.), идентичную с к-той $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$, полученной из пикротоксина (Mercer D. и др., J. Chem. Soc., 1935, 997).

А. Каретникова

77872. Исследование химических компонентов *Ipomoea obliquus*. I. Инотодиол. Людвигек, Вжед-

при выпаривании модифицирующей, идентичной с образующей в кристаллической фазе т-р плавления (УРЖХимБх) сахара с указанным, вероятно, биосинтезом Краевский лейкоантоген, Ротсал, Ротсал, R. G. C., Chemistry and

Peltogyne
гнолом (I)
Хим, 1957
етрацетат
водное П,
а при окис-
и, получен-
нии I либо
становле-
При плаве
о образует
при С(4) в
и Н-атом
Кравский
О₄ — про-
ал, Син-
xylic acid
i. Chosal
hi P.), J.
п.)

в смеси
добавляют
отгоняют
го, быстро
и 44 мл
эталь
I (II), вы-
енилгидра-
I (NaOH)
к-да (II),
одействии
с цикло-
клопента-
торый без
получено
диэтилен-
H₂O (140,
алеранно
(из petr.
и 97,5 мл
этилбензо-
65° (из
та). Кон-
существо-
тмосфера
кип. 133/
акже при
масляную
с к-той
Mercer D.
метиново-
го Inopo-
В ж е ц

no (Badania składników chemicznych *Inonotus obliquus*. I. Inotodiol. Ludwiczak Rufina Stella, Wrocłone Urszula), Roczn. chem., 1958, 32, 1. 39-47 (польск.; рез. нем., англ., русск.)

На 7,5 г сухого черного гриба березы *Inonotus obliquus* экстракцией 30 л спирта (3 дня) с упаркой, переведением через эфир и фракционной кристаллизацией выделено 1,5 г в-ва (I) с т. пл. 191—193° (из сп.), $[\alpha]_D^{25} + 56^\circ$ (с 1; сп.). Для I возможны 3 брутто-формулы: $C_{26}H_{46}O_2$, $C_{29}H_{48}O_2$, $C_{30}H_{48}O_2$. С $(CH_3CO)_2O$ I дает диацилтельное производное (ДА; I), т. пл. 157,5—158,5° (из сп.), $[\alpha]_D^{22} + 47^\circ$ (с 1; хлф.), а с C_6H_5COCl — бензоилное производное (ДБ; I), т. пл. 177—179,5° (из сп.), $[\alpha]_D^{24} + 76^\circ$ (с 1; хлф.). ДА I при гидрировании КОН в CH_3OH дает I. ДА и ДБ I показывают, что I диол, и для него предлагается название инотриол. ДА I с Br_2 дает октабром-ДА I (II), причем 4Br присоединяются, а 4 замещают водород; II выделен в виде масла, $[\alpha]_D^{19} + 53,3^\circ$ (с 0,6; хлф.). Окисление ДА I надбзойной к-той также показывает 2 двойные связи. Гидрирование ДА I над Pt-чернью дает диацилдигидро-I (III), т. пл. 160—162° (из сп.), $[\alpha]_D^{16} + 58^\circ$ (с 1; хлф.). Колич. омылением 29 мг III 5 мл 0,4123 н. КОН в CH_3OH получен дигидро-I, т. пл. 181,5—183,5° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{17,5} + 49,4^\circ$ (с 0,8; хлф.); дигидро-I реагировало 6,166 мг КОН, что соответствует 2 ацетогруппам. С реактивом Либермана — Бурхарда I дает желто-зеленую окраску, а с реактивом Чугаева — Розенгейма отрицательную р-цию. Не дает осадка с тригитонином. Для I предполагается строение тригитонина. А. Краевский

7873. Модификации метода окисления йодом оксифлаванонов и их метиловых эфиров. Гоэл, Махеш, Сешадри (Modifications in the iodine oxidation of hydroxy flavanones and their methyl ethers. Goel R. N., Mahesh V. B., Seshadri T. R.), Proc. Indian Acad. Sci., 1958, A47, № 3, 184—190 (англ.).

При работе описанным ранее методом (РЖХИМ, 1955, 42989) более чистые продукты р-ции получаются, если прибавлять J_2 при $\sim 20^\circ$ и встряхивании с последующим кипячением (2 часа). Из 1 г нарингенина (I), 2 г CH_3COOAg и 0,85 г J_2 в абс. спирте этим путем получено 0,65 г 3-ацетоксинарингенина (II); из 0,6 г 4'-диметилового эфира (DMЭ) I получено 0,6 г его 3-йодпроизводного (III); из 1 г DMЭ гесперетина (IV) получен 1 г его 3-йодпроизводного (V), т. пл. $155-156^\circ$ (из этилацетата-пепт. эф.); из 1 г 5,7-диметоксифлаванона получено 0,8 г его 3-йодпроизводного (VI). При кипячении J_2 в лед. $CH_3COOH + CH_3COOK$ (РЖХИМ, 1956, 98334) из IV, кроме V, образуется 7,3,4-триметильный эфир лутеолина (VII). Гидролизом 0,3 г II кипячением с конц. HCl -спиртом, 1:1) получено 0,18 г 2-окси-1. Кипячением с 4%-ным спирт. р-ром K_2CO_3 (40 мин.) из III получен 7,4'-DMЭ аспиртена; из V получен VII; из 1 г VI получено 0,1 г 5,7-DMЭ галангана (извлекается 0,5%-ным $NaOH$), 0,4 г 2-окси-2-бензил-4,6-диметоксигумаранона (извлекается 10%-ным $NaOH$) и 0,1 г DMЭ хризина. При действии пиридина (100°, 2 часа) из 0,1 г V образуется 50 мг VII; из VI образуется DMЭ хризина. Различие продуктов р-ции с SO_2 приписывается большей прочности гетероцикла флаванона при наличии свободной HO -группы в положении 5. С. Давыдова

1974). Новый синтез тамараксетина, альпинона и изальпинина. Гоэл, Сешадри (New synthesis of tamaraksetin, alpinone and izalpinin. Goel R. N., Seshadri T. R.), Proc. Indian Acad. Sci., 1958, A47, № 3, 191-195 (англ.)

Воспалением р-ра 0,2 г 3-оксигесперетина (см. пред. п. 1) и 1 г CH_3COOK в 6 мл лед. CH_3COOH с постепенным введением (1 час) р-ра 0,16 г J_2 в 3 мл лед. CH_3COOH получен тамараксетин, выход 0,12 г. Из пи-

ностробина (5-окси-7-метоксифлаванона) окислением H_2O_2 в 2 н. H_2SO_4 в присутствии $FeSO_4$ (0°) получают альпинон (РЖХим, 1956, 78263), т. пл. $182-183^\circ$ (из CH_3OH), очищен через Pb -соль; при кипячением (2 часа) 0,1 г его с 0,5 г CH_3COOK и 0,1 г J_2 в 15 мл лед. CH_3COOH образуется изальпинин, выход 40 мг (ср. Rao, Seshadri, Proc. Ind. Acad. Sci., 1945, 22A, 383).

С. Давыдова

777875. О гидрате лейкоробинетинидина и гидрата лейкофизетинидина. Ру, Фрёйденберг (Über Leuko-robinetidin-hydrat und Leuko-fiestidin-hydrat. David G. Roux, Karl Freudenberg), Liebig's Ann. Chem., 1958, 613, № 6, 56—60 (нем.)

Описаны свойства 3,4,7,3',4',5'-гексаоксифлавана, т. е. гидрата лейкоробинетинидина (I) (ср. РЖХим, 1956, 13053) и 3,4,7,3',4'-пентаоксифлавана, т. е. гидрата лейкофизетинидина (II), не идентичного с описанными ранее стереоизомерами (РЖХим, 1957, 8248, 1958, 4830). Гидрированием дигидробобинетина над PtO_2 CH_3OH получен дигидрат I $[\alpha]_D^{25} + 3,7^\circ$ (с 1,0; ацетон-вода, 1:1); безводн. I, т. разл. $172-175^\circ$. Действием CH_2N_2 на I получен 3,4-диокси-7,3',4',5'-тетраметоксифлавон (III), т. пл. $230-231^\circ$ (из CH_3OH), при действии 3 н. HCl в $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (100° , 40 мин.) образует соответствующий антоцианидин. Диацетат III, т. пл. $112-113^\circ$ (из сп.). Гексаацетат I, т. пл. $149-152^\circ$ (из CH_3OH). Нагреванием I с 3 н. HCl в $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (2 часа) получены хлорид робинетинидина, т. е. 3,7,3',4',5'-пентаоксифлавилия (IV), выход 20% (по УФ-спектру) и робинетин. Конденсацией 3 г резорцилового альдегида и 6 г ω -3,4,5-тетраацетоксиацетофенона в 100 мл безводн. HCOOH при насыщении сухим HCl (0° , 6 час., затем 20° , 16 час.), получен IV, выход 20% (из CH_3OH -конц. HCl , 9:1). Смесь дигидрофизетина, т. е. фустина (V) и физитина (извлекаемую этилацетатом из древесины *Rhus Succedanea* или *R. glabra*) хроматографируют на целлюлозе из горячей воды, вымывают водой V, т. пл. $214-216^\circ$ (из воды), $[\alpha]_D^{25} - 2,2^\circ$ (с 1,5; ацетон-вода, 1:1); тетраацетат V, т. пл. 150° . Гидрированием V над PtO_2 в абс. спирте получен II, выход почти колич., т. разл. $126-230^\circ$ (из воды), $[\alpha]_D^{25} - 2,4^\circ$ (с 1,4; ацетон-вода, 1:1); пентаацетат II аморфный. II при действии CH_2N_2 образует 3,4-диокси-7,3',4'-триметоксифлавон (VI), диморфен, т. пл. $150-151$ и 149° (обе из абс. сп.), $[\alpha]_D^{25} + 0,5^\circ$ (с 1,05; $\text{CHCl}_3\text{CHCl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$, 2:1); диацетат VI, т. пл. $121-122^\circ$ (из сп.). Э. Серебряков

77876. Строение пентулина и пентулетина — нового флавонольного гликозида, выделенного из *Brickelia pendula*. Флорес, Эрран (The structure of pendulin and pendentin: a new flavonol glucoside isolated from *Brickelia pendula*. Flores S. E., Herrán J.), Tetrahedron, 1958, 2, № 3—4, 308—315 (англ.)

Из 2,8 кг сухих растений *Brickellia pendula* (Мексика) экстракцией спиртом с последующим осаждением гексаном выделен гликозид пендулин (I), выход 30 г, т. пл. 178—179° (из ацетон-гексана), $[\alpha]^{20}_D -34^\circ$ (пирдин), R_f 0,76 ($\mu\text{-C}_6\text{H}_5\text{OH}-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{вода}$, 4:1:5).

Гидролизом 0,5 г I (кипятиение в 70%-ном спирте, содержащем 15% HCl, 6 час.) получены глюкоза и аглюкон пентулетин или 5,4'-диокси-3,6,7-триметоксифлавои (II), выход 0,3 г т. пл. 216–217° (из ацетон-воды). По-видимому, в I глюкоза связана с II в положении 4'. При действии CH_3N_2 II образует диметилловый эфир (III), т. пл. 152–153°; диацетат II, т. пл. 157–158° (оба из ацетона-гексана). Из 0,5 г II кипячением с избытком $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ в 20%-ном водно-спирт. р-ре NaOH (5,5 часа) получен 4'-моно-этиловый эфир (IV), выход 0,31 г, т. пл. 166–167° (из ацетона-гексана); его моно-ацетат IV, т. пл. 149–150°. При деметилировании II кипячением с 47%-ной HJ и $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ образуется

тетраоксимометоксифлавои, т. пл. 286—289° (разл.); более энергичное деметилирование кипячением (2 часа) с 55%-ной HCl в $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ в присутствии фенола привело к 3,5,6,7,4'-пентаоксифлавои (V), т. разл. 290—320° (ср. РЖХим, 1957, 54553); пентаацетат V, т. пл. 234—235°. При метилировании V (CH_3N_2) образуется III. Метилирование I протекает с трудом; 3-кратной длительной обработкой р-ра I в CH_3OH р-ром избытка CH_3N_2 в эфире с последующим хроматографированием на магнезоле из ацетона (с проявлением ацетоним и водн. этилацетатом и вымыванием 50%-ным спиртом) получено 0,6 г тетраметилового эфира I $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$ (VI), т. пл. 227—228° (разл.; из водн. ацетона, атмосфера N_2). При гидролизе VI (кипячение с 10%-ной HCl в водн. спирте 3,5 часа) образуется 4'-окси-3,5,6,7-тетраметоксифлавои (VII), т. пл. 253—254° (из водн. сп.); моноацетат, VII, т. пл. 151—153° (разл.), при его озолизе, как и при озолизе диацетата II, образуется *n*-ацетилбензойная к-та. Приведены кривые и данные ИК-спектров I и II и данные УФ-спектров I, II, IV, VI и VII. С. Давыдова

77877. О химической классификации растений. XVI. К изучению генциопикрина. Корте, Бюхель, Шиффер (Zur chemischen Klassifizierung von Pflanzen. XVI. Zur Kenntnis des Gentiopikrins. Korthe Friedhelm, Büchel Karl-Heinz, Schiffer Ludwig), Chem. Ber., 1958, 91, № 4, 759—768 (нем.).

Правильность предложенной ранее ф-лы генциопикрина (I) (см. сообщение XV, РЖХим, 1958, 36191) подтверждена синтезом аналогичного ему по C-скелету 8-оксо-3-изопропил-2,9-диоксабицикло-[0,3,4]-нона (II). Метод основан на перегруппировке α -оксиметил- δ -изопропил- δ -валеролактона (III), полученного из $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (IV), т. кип. 83—86°/13 мм и 89—92°/16 мм; IV синтезирован действием $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCl}$ на Na-производное $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ с расщеплением образовавшегося этилового эфира (ЭЭ) изобутирилацетоксусной к-ты (V) (выход 54%; т. кип. 114—118°/16 мм) посредством $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$ в абс. спирте с выходом 64% и по Гаузеру (J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 1286) с выходом 48%. Конденсацией IV с $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ по Михаэлису получают ди-ЭЭ α -изобутирилглутаровой к-ты (VI), выход 72%, т. кип. 95—99°/0,05 мм; 278 г его нагревают с 360 мл воды и 50 мл конц. H_2SO_4 (100°, 12 час.) до прекращения выделения CO_2 , продукт р-ции высаливают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, кипятят 12 час. с 300 мл абс. спирта + 30 мл конц. H_2SO_4 , получают ЭЭ γ -изобутирилмасляной к-ты (VII), выход 89%, т. кип. 60—62°/0,05 мм; семикарбазон, т. пл. 185° (из CH_3OH). Одним декарбоксилизацией VI получена γ -изобутирилмасляная к-та, выход 81,5%, т. кип. 97°/0,05 мм. Гидрирование VII в спирте со скелетным Ni + $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (100°, 120 ат., 5—6 час.) приводит к ЭЭ δ -окси- δ -изопропил-*n*-валериановой к-ты (VIII) с частичной лактонизацией, выход 92%, т. кип. 68—71°/0,1 мм. При перегонке с полифосфорной к-той (ПФК) VIII лактонизируется с отщеплением спирта, образуя δ -изопропил- δ -валеролактон (IX), выход 89%, т. кип. 110—112°/12 мм. Конденсацией IX с $\text{HCOOCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ получен III, выход 90%, т. пл. 100—101° (из ацетон-птр. эф.). Перегруппировка 7,7 г III (в 100 мл абс. CH_3OH , содержащего 6% HCl , ~ 20°, 50 час.) приводит к 8,2 г масла, т. кип. 58—59°/0,01 мм, являющегося смесью 2-метокси-6-изопропил-3-карбометокситетрагидропирана (X) с 13—20% 6-изопропил-3-карбометокси-5,6-дигидро-4Н-пирана (XI). При омылении этой смеси водно-метанольным (1:1) р-ром КОН (~ 20°, 24 часа) с подкислением после отгонки CH_3OH до pH 2 получают 2-метокси-6-изопропилтетрагидропиран-карбоновую-3 к-ту (XII), выход 45%, т. пл. 120—125° (из лигр., т-ра от -20 до -50°), содержит 1—2%

6-изопропил-5,6-дигидро-4Н-пиранкарбоновую-3 (XIII). Производные XII: хлорангидрид (XIV), т. кип. 56—58°/0,1 мм; *n*-толуидид, т. пл. 151° (из лигр.). Из XIV действием CH_3N_2 (0°, 8 час., затем ~ 20°, 10 час.) получен 2-метокси-6-изопропил-3-диазоацетилтетрагидропиран (XV), выход 73%, т. пл. 73—74° (из птр. эф.). Методом Арндта—Эйстера (с Ag_2O) XV превращен в метиловый эфир (МЭ) 2-метокси-6-изопропилтетрагидропиранил-(3)-уксусной к-ты (XVI), выход 69%, т. кип. 64—66°/0,1 мм. При нагревании 9 г XVI с 1 каплей ПФК (75°, 1 час. в токе N_2) отщепляется CH_3OH и образуется МЭ 6-изопропил-5,6-дигидро-4Н-пиранил-(3)-уксусной к-ты (XVII), выход 89%, т. кип. 68—70°/0,1 мм. Омылением 5,8 г XVII в р-ре 6,5 г КОН в 14 мл воды + 20 мл CH_3OH (25°, 6 час.) с последующим подкислением HCl (0°) до pH 2 и выделением эфиром получена неочищ. свободная к-та (выход 4,9 г), циклизирующаяся при повторной перегонке в вакууме с 1 каплей H_2SO_4 с образованием II, выход 73%, т. кип. 88—90°/0,2 мм, ИК-спектр близок к спектру производных гексагидрогенциопикрина (XVIII). Окисление II действием H_2O_2 в 1 н. NaOH с последующей этерификацией (CH_3OH , HCl) приводит к ди-МЭ 6-карбокси-3-окси-2-метилоктановой-8 к-ты (XIX), масло; при нагревании с ПФК из XIX образуется α -метоксикарбонилметил- δ -изопропил- δ -валеролактон (XX), выход 64%, т. кип. 93—95°/0,1 мм. После нагревания смеси X + XI в присутствии ПФК (75°/16 мм, 1 час) выход XI 90%, т. кип. 57°/0,03 мм. Омыление XI (КОН в водн. CH_3OH) приводит к XIII, выход 91%, т. пл. 71—72° (из водн. сп.); хлорангидрид, выход 80%, т. кип. 69°/0,4 мм; *n*-толуидид, т. пл. 107° (из бзл.-бзн.). Методом противоточного распределения (хлф.-сп.-вода, в атмосфере N_2) из метанольного экстракта 1 кг продажного корня *Gentiana Lutea* выделено 2,3 г чистого I, т. пл. 191° (из абс. сп.). Из него получен описанный ранее продукт окисления I в водн. р-ре действием O_2 воздуха, дающий при хроматографировании на бумаге ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ -лед. CH_3COOH -вода, 4:1:5) зону A, R_f 0,19, и рассматривавшийся как генциамарин (РЖХим, 1957, 57596). Отмечая, что в-во A является полуацеталом и образуется также при стоянии водн. р-ра I в атмосфере N_2 , и, учитывая близость приведенных кривых УФ-спектров полученного таким путем A и I после расщепления щелочью его лактоного кольца, авторы предлагают новую ф-лу для A. Приведены УФ-спектроскопич. данные для III, IV, V, VI, IX, XI, XIII, XV, XVI, XVII, XX. ИК-спектроскопич. данные для II, VIII, XVII, XVIII, XIX, XX.

77878. Псорален I. Некоторые реакции ксантоксина. Брокк, Кристенсен (Psoralene I. Certain reactions of xanthotoxin. Brokke Mervin E., Christensen Bert E.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 589—596 (англ.).

Описаны р-ции ксантоксина, т. е. 9-метоксиисоралена (МПС), нитрование, галоидирование, восстановление, тионирование и расщепление. Обсуждены УФ-спектры производных псоралена (ПС) и кумарина (КМ) и установлено строение производных 2,3-дигидро-ПС (ДГПС). Из 10 г МПС в 100 мл лед. CH_3COOH действием 80 мл конц. HNO_3 (20°) получен 4-нитро-МПС (I), выход 12 г, т. пл. 235—238°; 10 г I восновливают (20 г Sn, 20 г SnCl_2 , 40 мл спирта и 120 мл конц. HCl , 24 часа, 20°), выход 4-амино-МПС (II) 89,3%, т. пл. 234—235° (оба из сп.). При конденсации 0,1 г II с $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (8—10 час., 20°) образуется 4-бенз-амино-МПС, выход 79 мг, т. пл. 189—200° (разл.; из сп.). Из I 1 г II, 0,3 г NaNO_2 и 10 мл конц. HCl в 65 мл 95%-ного CH_3OH (0°, 10 мин.) получен 4-окси-МПС, выход 0,1 г, т. пл. 220—226° (из сп.). К 1,3 г II в 30 мл конц. HCl добавляют 0,38 г NaNO_2 (охлаждаемым

соед. 5 мин.), выливают в 50 мл кипящей 6 н. HCl + 1,5 г Cu_2Cl_2 , выход 4-хлор-МПС 0,35 г, т. пл. 187—188° (из сп.). При взаимодействии 5 г МПС с 2 молями Br_2 в CHCl_3 образуется 4-бром-МПС (III), выход 5,76 г, т. пл. 185—186° (из сп.). Он же получен из 1,47 г I и 1,21 г N-бромимиды янтарной к-ты в 100 мл CCl_4 (кипячение, 2 часа), выход 1,15 г, и из 0,1 г 2,3-дигидро-2,3,4-трибром-МПС (IV) + 0,5 г KJ в 25 мл ацетона (2,5 часа), выход 40 мг. К суспензии 1,3 г II в 25 мл 48%-ной HBr добавляют р-р 0,388 г NaNO_2 в воде (охлаждающая смесь, 5 мин.), выливают в кипящий р-р 1,61 г Cu_2Br_2 и 50 мл 24%-ной HBr, выход III 0,6 г. К 2 г III в 200 мл 4%-ного КОН в CH_3OH после 12 час. добавляют 100 мл воды, упаривают в вакууме до 100 мл, окисляют действием 100 мл 8%-ной H_2O_2 (2 дня, 20°, затем 60—70°, 6 час.), выход фурандикарбоновой-2,3 к-ты 0,1 г, т. пл. 217—220° (разл.). Гидрированием 1 г МПС в 100 мл спирта над 0,5 г 10%-ного Pd/C (2 часа, 2,8 ат H₂) получен 2,3-дигидро-МПС (ДГМПС), выход 0,31 г, т. пл. 160—161° (из сп.). Аналогично из 1 г III (15 мин., 2,1 ат H₂) получено 0,65 г ДГМПС. При нитровании 1 г ДГМПС (как I) образуется мононитропроизводное $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}$, выход 1,2 г, т. пл. 192—198° (разл.; из сп.). Гидрированием 1 г I (как МПС) получен 4-амино-ДГМПС (V), выход 0,55 г, т. пл. 214—216° (из сп.). Из 150 мг V (как III из II) получен 4-бром-ДГМПС (VI), выход 90 мг, т. пл. 201—203° (из сп.). При озонировании 1 г III в CH_2Cl_2 с последующей обработкой Zn-пылью + CH_3COOH образует диальдегид 2-бром-4,6-диокси-5-метокси-м-фталевой к-ты, выход 0,25 г, т. пл. 169—171° (из водн. CH_3COOH); бис-фенилгидразон, т. пл. 263° (разл.). В этих же условиях из 1 г МПС получен 6-формил-7-окси-8-метокси-КМ, выход 0,41 г. После метилирования 1 г МПС в ацетоне избытком $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ + 20%-ный КОН (кипячение, 2 часа) выделена β -6,7-диметоксибензофурил-5-пропен-2-овая к-та, выход 0,9 г, т. пл. 112—114° (из водн. CH_3COOH), которая озонированием (как III) превращена в диальдегид 4,5-диметокси-6-окси-м-фталевой к-ты, т. пл. 133—134° (из воды). Метилированием 1 г III (как МПС) получена β -(4-бром-6,7-диметоксибензофурил-5-пропен-2-овая к-та, выход 0,75 г, т. пл. 143—145° (из водн. CH_3OH); 2 г ее далее превращены озонированием в диальдегид 2-бром-4,5-диметокси-6-окси-м-фталевой к-ты, выход 0,4 г, т. пл. 89—91° (из водн. CH_3OH). При взаимодействии 1 г МПС с избытком Br_2 в CHCl_3 (упаривание при 100°) образуется IV, выход 1,5 г, т. пл. 165—166° (из CH_3OH); в этих же условиях 2 г ДГМПС получено 2,6 г его монобромпроизводного $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Br}$, т. пл. 202—203°, которое кипячением с 6 н. NaOH превращено в моноокси-ДГМПС, т. пл. 264—268° (оба из сп.). При кипячении 1,75 г МПС с 3,5 г PBr_3 в 75 мл ксилола (2 часа) СО-группа превращается в CS-группу, образуется тино-МПС, выход 1,85 г, т. пл. 197—198° (из лед. CH_3COOH); аналогично из 1 г III получено 0,8 г тино-III, т. пл. 235—238°; из 1 г I получено 0,45 г тино-I, т. пл. 205—206°; из 0,7 г ДГМПС получено 0,25 г тино-ДГМПС, т. пл. 165—167° (все из сп.). При кипячении 1 г МПС с 1 г AlCl_3 в эфире (8 час.) образуется 5-(3-оксипропен-1-ил)-6-окси-7-метоксибензофуран, выход 0,3 г, т. пл. 124—126° (из бzl.). Кипячением 2 г МПС с 1,4 г $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в спирте (24 часа) получен гидразид β -(6-окси-7-метоксибензофурил-5)-пропен-2-овой к-ты $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$, выход 1,7 г, т. пл. 183—185° (из сп.). При кипячении 1 г МПС с 2 г AlCl_3 в 100 мл C_6H_6 (30 мин.) образуется 6-(1,2-дифенил)-этил-7,8-диокси-КМ, выход 0,8 г, т. пл. 240—244° (из водн. сп.); его диацетат, т. пл. 138—140° (из водн. сп.). Аналогично из 1 г III получен 4-бром-6-(1,2-дифенил)-этил-7,8-диокси-КМ (VII), выход 0,46 г, т. пл. 230—233° (из разб. водн. $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$); его диметиловый эфир (с $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ + K_2CO_3 в ацетоне, кипячение 17 час.), вы-

ход 0,14 г (из 0,25 г VII), т. пл. 127—130° (из водн. сп.). Метилированием 0,5 г ДГМПС (как МПС и III) получена β -(2,3-дигидро-6,7-диметоксибензофурил-5)-пропен-2-овая к-та, выход 0,3 г, т. пл. 100—102° (из водн. CH_3OH). Приведены данные УФ-спектров МПС, ДГМПС, III, IV, VI, а также полученных авторами, но еще не описанных 4,5-диметил-ПС и 4,5-диметил-ДГПС.

А. Каретникова

77879. Вещества растения *Phebalium nudum* Hook. I. Кора. Бригс, Камби (The constituents of *Phebalium nudum* Hook. I. The bark. Briggs L. H., Cambridge R. C., Tetrahedron, 1958, 2, № 3—4, 256—270 (англ.))

Кора (7,5 кг *Phebalium nudum* (кустарник семейства Rutaceae, Новая Зеландия) экстрагирована петр. эфиром, из экстракта (выход 5,47%) осаждением CH_3OH получено в-во А $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{O}$ (I), выход 880 мг, т. пл. 81,5—82° (из этилацетата); выделены также: D-цитронеллаль, гераниаль, нераль, изовенгол, дикт-аминин (II) (4-метоксифуру-(2,3в)-хинолин), γ -фагарин (III) (4,8-диметоксифуру-(2,3в)-хинолин), 9-окси-4-метоксифурано-(3,2д)-бензопиранон-7 (ср. РЖХим, 1957, 48158), т. е. 8-окси-5-метоксиборален (IV), и в-во В $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ (V), выход 187 мг (неочищ.), т. пл. 94° (из CH_3OH). Далее кора экстрагировалась эфиром; из экстракта (выход 10, 93%) выделены: фебалин $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (VI), выход 1,9 г, т. пл. 175—176,5° (из хлф.- CH_3OH , после хроматографии на Al_2O_3 из бzl.-хлф., 9:1), затем CH_3COOH , $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{COOH}$, палмитиновая, коричная к-ты, а также II, β -ситостерол, а терпинеол, эволитрин (VII) (7-метоксифуру-(2,3в)-хинолин) и скиммианин (VIII), (4,7,8-триметоксифуру-(2,3в)-хинолин). При дальнейшем экстрагировании коры спиртом из экстракта (выход 25,07%) выделены: эллаговая к-та, кокусагинин (4,6,7-триметоксифуру-(2,3—в)-хинолин) и фебаларин $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (IX), выход 373 мг, т. пл. 125—126° (из сп.). Кроме того, хроматографией на бумаге установлено наличие в коре не менее 10 в-в фенольного характера. По-видимому, I и V—в-ва алифатич. ряда, а VI и IX кумарины. Предполагается наличие в молекуле IX групп: —ОН при $\text{C}_{(6)}$ или $\text{C}_{(8)}$, — OCH_3 при $\text{C}_{(5)}$ или $\text{C}_{(7)}$ и — $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ при $\text{C}_{(7)}$ или $\text{C}_{(5)}$. Приведены данные УФ-спектров II, III, IV, VI, VII и IX, ИК-спектров I—VI, VIII и IX; дана развернутая схема выделения перечисленных в-в.

С. Давыдова

77880. Синтез копропорфирина III. Буллок, Джонсон, Макхэм, Шоу (A synthesis of coproporphyrin. III. Bullock E., Johnson A. W., Markham E., Shaw K. B., J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1430—1440 (англ.))

Изучался синтез порфиринов, исходя из замещ. пирролкарбонных-2 к-т (ПКК), применяемых в виде этилового (ЭЭ), бензилового (БЭ) или трет-бутилового (ТБЭ) эфиров. Улучшены методы получения этих в-в. При их взаимодействии с $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ (I) замещающая CH_3 -группа при $\text{C}_{(5)}$ превращается в $\text{CH}_2\text{OCOSCH}_3$ -группу, а при последующем нагревании со спиртом — в $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ -группу. Обсужден механизм, ведущий к образованию порфиринов типа III полимеризации пирролов, имеющих CH_3 -группу при $\text{C}_{(2)}$. К р-ру 13 г $\text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{COOSCH}_3$ (II) в 40 мл лед. CH_3COOH приливают р-р 7,4 г NaNO_2 в 25 мл воды (0°, 3 часа, затем 20°, 12 час.), добавляют 11,4 г 3-метилпентандиона-2,4 (III) и 14 г Zn-пыли (60°), нагревают 1 час, выливают в воду, выделяют ЭЭ 3,4,5-триметил-ПКК (IV), выход 42%. Он же получен взаимодействием 6,5 г $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ONO}$ с 10,8 г ди-ЭЭ 3-оксоадипиновой к-ты + 0,2 мл конц. HCl (<25°) с последующим внесением продукта р-ции в смесь 6,7 г III, 50 мл лед. CH_3COOH , 8 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 2,5 г Zn-пыли; затем вводят еще 5 г Zn (60—65°), нагревают 2 часа, выход IV 40%. Нитрозированием

13 г II (с NaNO_2 , как описано) с последующим добавлением 20 г ЭЭ 4-ацетил-5-оксогоксановой к-ты (V) (синтезирован кипячением р-ра 0,22 г Na, 50 г $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ и 50 г $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ в 200 мл спирта, выход 70%) и 14 г Zn-пыли (как при синтезе IV) получен ЭЭ 4-(2'-этоксикарбонилэтил)-3,5-диметил-ПКК (VI), выход 44%; при замене II на ди-ЭЭ 3-оксогоктаровой к-ты, выход VI 16,5%. Аналогично синтезу IV и VI, из БЭ ацетоуксусной к-ты и V получен соответствующий VI БЭ (VII), выход 35%, т. пл. 75–76° (из водн. сп.). К 7 г VII в 600 мл лед CH_3COOH добавлено 9,4 г I (3 часа), выделен БЭ 5-ацетоксиметил-4-(2'-этоксикарбонилэтил)-3-метил-ПКК (VIII), выход 67%, т. пл. 121–122° (из ацетона). Р-р 2,5 г VIII в 150 мл эфира встряхивают со скелетным Ni, фильтрат гидрируют с 0,2 г 5%-ного Pd/C + 3 капли $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (6 час.), р-р свободной к-ты упаривают (вакуум, 20°), остаток нагревают с 40 мл спирта и 10 мл лед. CH_3COOH (90 мин.), затем аэрируют 10 час., продукт р-ции извлекают 100 мл CHCl_3 , р-р концентрируют и хроматографируют на Al_2O_3 , вымывают тетра-ЭЭ копропорфина III (IX), выход 15%, т. пл. 147–149° (из хлф.- CH_3OH). Из 31,6 г ТБЭ ацетоуксусной к-ты и 22,8 г III аналогично VII получен ТБЭ 3,4,5-триметилпиррол-ПКК, выход 13 г, т. пл. 137–138°, а из 5 г последнего (как VIII) получен ТБЭ 5-ацетоксиметил-3,4-диметил-ПКК (X), выход 5,85 г, т. пл. 127–128° (из водн. ацетона). Р-р 1 г X в 10 мл этиленгликоля (нагревание 75 мин.) охлаждают, добавляют 40 мл CH_3OH , аэрируют 10 час., выделяют октаметилпорфин (XI), выход 22%. Из 5 г ЭЭ 4-этил-3,5-диметил-ПКК и 17,1 г I получен ЭЭ 5-ацетоксиметил-4-этил-3-метил-ПКК, выход 68%, т. пл. 128° (из водн. ацетона), который кипячением со спиртом (30 мин.) превращен в ЭЭ 5-этоксикарбонил-4-этил-3-метил-ПКК (XII), выход 72%, т. пл. 56–58° (из сп.). Из 0,5 г ЭЭ 5-хлорметил-4-этил-3-метил-ПКК и 0,33 г уротропина (XIII) кипячением в CHCl_3 (1 час) получено 0,7 г кристаллич. соли (XIV), которая нагреванием с водой (100°, 1 час) превращена в ЭЭ 4-этил-3-метил-5-(N-метиленамино-метил)-ПКК, выход 0,2 г, т. пл. 145–147° (из этил-ацетат-ацетона); он же получен из ЭЭ 5-бромметил-4-этил-3-метил-ПКК (XV). При кипячении XII или XIV с конц. HCl в спирте образуется ди-ЭЭ 3,3'-диэтил-4,4'-диметилдипирролметандикарбоновой-5,5' к-ты, выход 83% (из XII). В этих же условиях из смеси 0,37 г соли XV с XIII и свободного ЭЭ 3,4-диметил-ПКК (XVI) образуется лишь ди-ЭЭ 3-этил-4,3',4'-триметилдипирролметандикарбоновой-5,5' к-ты, выход 295 мг, т. пл. 175° (из водн. сп.); он же получен из смеси 256 мг XII и 251 мг XVI в 100 мл спирта + 2 мл конц. H_2SO_4 (кипение 4 часа, затем 20°, 2 недели). Из K-соли оксопиррола кипячением с избытком $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCl}$ в эфире получен неочищ. 1-метоксиметилпоспиррол, масло; при кипячении 1 г его с 5 мл спирта и 3 мл 2н. HCl (1 час) с последующим аэрированием (4 часа) образуется этиопорфирин (XVII), выход 120 мг. Нагреванием 130 мг криптопиррола с 250 мг трифенилкарбинола в 1,5 мл лед. CH_3COOH (100°, 2 часа) получен 4-этил-3,5-диметил-2-трифенилметилпиррол (XVIII), выход 200 мг, т. пл. 156–158° (из сп.). Приведены данные видимых спектров IX, XI и XVII и ИК-спектров XVIII и 2-трифенилметилпиррола.

А. Краевский

77881. Хлорофилл и родственные соединения. Часть VII. Структура бактериохлорофилла. Гольден, Линстед, Витхем (Chlorophyll and related com-

porends. Part VII. The structure of bacteriochlorophyll. Golden J. H., Linstead R. P., Whitham G. H.), J. Chem. Soc., 1958, May, 1725–1752 (англ.)

Проведено ступенчатое дегидрирование триметилового (ТМЭ) бактериохлорофилла e_6 (I), полученного из бактериохлорофилла (II). При окислении I образуется имид этилметилэтантарной к-ты (III к-та), переведенный в ди-*n*-бромфенацетилэфир (БФЭ) *trans*-III. Эти данные подтверждают ф-лу Фишера для II; в нем Н-атомы цикла «II» имеют *trans*-расположение, как и Н-атомы в цикле «IV». Из 314 г бактерий *Chromatium* sp., El Aghella извлечением CH_3OH с последующей обработкой 22%-ной HCl получено 983 мг бактериофеофитина (IIa), т. пл. 203°, который действием р-ра HCl в CH_3OH превращен в бактериометилфеофорбид (IIb), выход 78%, т. пл. 233–235°, и далее (обработкой CH_2N_2 в CH_3OH в присутствии $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ и последующей очисткой на Al_2O_3) в I, выход 70%, т. пл. 208–210° (все из ацетона- CH_3OH). К р-ру 20 мг I в 10 мл сухого C_6H_6 в токе N_2 прибавляют р-р 7,3 мг 2,3-дихлор 5,6-дицианбензхинона (IV) в 10 мл C_6H_6 , выдерживают 30 мин. (20° в темноте), выделяют ТМЭ 2-ацетилхлорофилла e_6 (V), выход 95%, т. пл. 245–250° (из ацетона- CH_3OH). Р-р 20 мг V в 10 мл C_6H_6 кипятят 30 мин. в токе N_2 с 35 мг (5 молей) IV; хроматографией на Al_2O_3 выделяют ТМЭ оксохлорпорфирина e_6 (VI), выход 80%, т. пл. 270–272° (из хлф.- CH_3OH). К р-ру 100 мг V в 30 мл C_6H_6 в токе N_2 прибавляют горячий р-р 100 мг $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ в CH_3OH , получают зеленое Cu-производное V $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_7\text{N}_4\text{Cu}$ (VII), выход 98%. Р-р 50 мг VII в 20 мл C_6H_6 и 16 мг IV кипятят в токе N_2 30 мин.; хроматографией на Al_2O_3 выделяют пурпурное Cu-производное VI $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{O}_7\text{N}_4\text{Cu}$ (VIII), выход 90%; оно же образуется непосредственно из VI (как VII из V). Уменьшение кол-ва IV с 1 моля до 0,5 моля резко понижает выходы как V, так и VIII. Р-р 0,5 г I в 40 мл 50%-ной H_2SO_4 с 30 г льда охлаждают до –12°, прибавляют р-р 2 г CrO_3 в 15 мл воды, через 5 час. извлекают эфиром масло, в котором хроматографией на бумаге обнаруживают имиды: III, дигидрогематиновой к-ты (IX к-та) и этилметилмалеиновой к-ты; после гидролиза масла (кипением с конц. HCl, 1 час), нейтр-ции и окисления KMnO_4 обнаруживают III и IX. Ли-БФЭ III, выход 6%, т. пл. 112–113° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{25} -37^\circ$. Из I обработкой KOH в диоксане получено масло (X, вероятно, смесь экимеров), ИК-спектр которого указывает на превращение COCH_3 -группы в CHONCH_3 -группу. Приведены данные УФ-спектров I, IIa, IIb, V, VI, VII, VIII, X и синтетич. *b*-октаэтилтетрагидропорфина. Часть VI см. РЖХим, 1958, 21647.

В. Шибнев

77882 К. Химия белков. 2 переработанное изд. Вальдшмидт-Лейц (Chemie der Eiweißkörper. 2. umgearb. Aufl. Waldschmidt-Leitz Ernst Stuttgart, Enke, 1957, XII, 222 S., ill. 32.—DM) (нем.)

77883 Д. Аминокетоны ряда 4-хинолона как аналоги фебрифугина. Лу Юй-хуа. Автореф. дисс. канд. хим. н., Всес. н.-и. хим.-фармацевт. ин-т, М., 1958

См. также: Углеводы и родств. соед. 30053Бх, 30647Бх. Стероиды 76835, 78789–78792; 30059Бх, 30411Бх, 30412Бх, 30486Бх. Алкалоиды 76385, 76386; 30683Бх. Витамины 30307Бх. Антибиотики 30511Бх. Аминокислоты и белки 78599; 30049Бх, 30152Бх, 30153Бх, 30806Бх

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

Рефераты 77884—78565

№ 23

10 декабря 1958 г.

III

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 1)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы В. И. Елинек, Н. А. Ширяева

77884. Основы химической технологии. 2. Энергетический баланс. Йосида Тэцуо Кагаку, Chemistry (Japan), 1958, 13, № 3, 208—211 (японск.)
Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 71004.

77885. Химическая промышленность Канады. Тарифы. Харт. Экономические факторы. Мак-Ферсон. Научные исследования. Роджерс. Экспорт и импорт. Смитсон. Финансы. Глазгоу (The Canadian chemical industry. Tariffs. Hart D. S., Economic factors. MacPherson R. B. Research. Rogers F. K. Imports and exports. Smithson J. H. Finance. Glasgow F. L.), Chem. in Canada, 1958, 10, № 2, 34—39 (англ.)

77886. Химическая промышленность Индии. Мамория (Chemical industry in India. Mamoria C. B.), A. I. C. S. Econ. Rev., 1958, 9, № 21, 22—28 (англ.)
Обзор. Приведены данные о произ-ве H_2SO_4 , щелочей, удобрений и важнейших хим. продуктов, импорте и планируемом произ-ве на 1961 г.

77887. Химическая промышленность Ворошиловградского экономического административного района в 1958 г. Вилесов Г. И., Вестн. техн. и экон. информ. Межотрасл. лабор. техн.-экон. исслед. и научно-техн. информ. Н.-и. физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, 1958, № 2(7), 3—6

77888. Общие сведения по проектированию, размещению и оборудованию заводов. Мюллер (Données générales sur la conception, l'implantation et l'équipement des usines. Muller M. E.), Génie chim., 1958, 79, № 3, 65—82 (франц.; рез. англ., нем., исп.)

На ряде практич. примеров показаны проблемы, которые необходимо разрешить перед пуском завода. Рассмотрены следующие вопросы: выбор построек (организация мастерских, тип кровли и каркаса, отопления, общие удобства для произ-ва); теплоноситель, вода, сжатый воздух, выбор топлива (жидкое, твердое и газообразное), обслуживание, безопасность работы и контроль, безопасность обслуживающего персонала, общие нормы (стандарты, общие и особые правила, которые должны выполняться); вопросы, касающиеся работодателей и рабочей силы, и наконец, сведения, необходимые для решения экономич. стороны эксплуатации завода. Руководящим принципом является большая подвижность оборудования, которая дает возможность в любое время изменять производительность или даже, если необходимо, совершенно преобразовать завод.
Из резюме автора

77889. Оценка возможных компонентов при производстве [химической] продукции. Делейт, Уолз (Evaluating alternative ingredients in the manufacture of a product. Delate Edward J., Walz Richard N.), Industr. and Engng. Chem., 1958, 50, № 3, 1, 309—312 (англ.)

Применение нового статистич. метода для оценки экономичности новых материалов (по сравнению со стандартными) при произ-ве хим. продукции. Библ. 7 назв. Л. Херсонская

77890. Радиация — для химического производства. Робертс (Radiation for chemical processing. Roberts R.), New Scientist, 1957, 2, № 43, 28—30 (англ.)

Роль и значение радиоактивного облучения в хим. произ-ве. Проблемы использования для этих целей отходов, получаемых из ядерных реакторов; способы их применения. Л. Херсонская

77891. Аппаратура для радиоактивного облучения с использованием Co^{60} . Курн, Фуэки Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng 1957, 2, № 10, 924—933 (японск.)

Использование радиации Co^{60} для хим. р-ций. Библ. 13 назв. В. Матвеев

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский

77892. Процессы и аппараты химической технологии. Вьян (Ingeniería química. Vian A.), Ion, 1958, 18, № 200, 147—152 (исп.)

Краткий обзор. Библ. 23 назв. В. Герцовский
77893. Применение метода наименьших квадратов. Опфелл, Сейдж (Applications of least squares methods. Opfell J. B., Sage B. H.), Industr. and Engng. Chem., 1958, 50, № 5, 803—806 (англ.)

Описано применение метода наименьших квадратов для определения постоянных в эмпирич. ур-ниях. Рассмотрено применение этого метода для определения постоянных в ур-ниях, выражающих зависимость давления пара от т-ры, а также в ур-нии диффузии и ур-нии состояния. Отмечено, что вследствие развития вычислительных машин способ наименьших квадратов становится доступным для широкого применения.

Б. Сумм
77894. Поверхностное натяжение чистых жидкостей. Гамбиял (Surface tension for pure liquids. Gambiaal),

bill Wallace R.), Chem. Engng, 1958, 65, № 7, 146—150 (англ.)

Даны различные методы расчета поверхностного натяжения с использованием номограмм. В. Герцовский

77895. Определение скрытой теплоты испарения смеси жидкостей. Гамбилл (Predict mixture heat of vaporization. Gambill Wallace R.), Chem. Engng, 1958, 65, № 3, 137—140 (англ.)

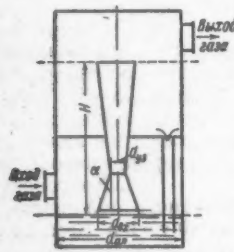
Даны различные методы определения с использованием графич. зависимости. В. Герцовский

77896. Применение гамма-излучения для исследования расширения систем газ—жидкость. Гибсон, Ренни, Сей (The use of gamma radiation in the study of the expansion of gas—liquid systems. Gibson E. J., Rennie J., Say B. A.), Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1957, 2, № 2, 129—135 (англ.; рез. франц., русск., нем.)

Исследован процесс барботирования газа сквозь слой жидкости в стальном цилиндрич. реакторе с помощью гамма-излучения Cs^{137} . Рассмотрен способ определения разности плотностей жидкости в верхнем и нижнем ее слоях. Установлена зависимость степени расширения слоя жидкости и слоя пены от скорости и давления газа. Указанная методика рекомендована для исследования процессов синтеза по Фишеру-Тропшу в непрозрачных реакторах. А. Лихтер

77897. Исследование гидравлики абсорбера с трубой Вентури при эжекции жидкости. Матрозов В. И., Сообщ. о научно-техн. работах. Научн. ин-т удобр. и инсектофунгисидов, 1958, вып. 6—7, 152—167

Эжекция жидкости струей газа исследована на лабор. аппаратах (см. рис.) производительностью 100 и 1200 м³/час при скорости в узком сечении трубы Вентури (ТВ) $V_{уз}$ до 100 м/сек. Установлены следующие ур-ния: для определения коэф. сопротивления при входе в ТВ $\xi_{вх} = 0,0235 (d_{уз}/d_{вх})^4 \exp(6,544 d_{вх}/d_{ап})$; для определения коэф. сопротивления



в узком сечении ТВ:

$$\xi_{сум} = 0,25 [tg(\alpha/2)]^{1,5} [1 - (d_{уз}/d_{вх})^2]^2;$$

для определения давления эжектирующего газа в мм вод. ст.

$$\eta = 1,83 V_{уз}^{1,0835} \cdot l^{0,63},$$

где l — удельный расход эжектируемой жидкости в кг/м³.

С. Крашенинников
77898. Измерение пористости псевдоожидженного слоя. Баккер, Хартъес (Porosity measurements in a fluidised bed. Bakker P., Heertjes P. M.), Brit. Chem. Engng, 1958, 3, № 5, 240—246 (англ.)

Описан метод определения пористости (П) псевдоожидженного слоя (отношение объема псевдоожиджающей среды к полному объему слоя), основанный на измерении емкости плоского конденсатора, помещаемого в исследуемый слой. Конденсатор состоит из трех вертикально расположенных медных пластин, причем наружные пластины заземлены, а на среднюю подается напряжение. Площадь пластин ~ 1 см², расстояние между крайними пластинами — 8 мм. Вследствие относительно небольших размеров конденсатора обусловленные им нарушения структуры слоя незначительны. Из опытов установлено, что центральная зона слоя по высоте разделяется на следующие три области. Нижняя область, где влияют размеры решетки, вследствие чего отсутствует математич. зависимость между П и высотой слоя; средняя область с постоянной П, ко-

торая линейно возрастает с увеличением скорости псевдоожиджающей среды; верхняя область, в которой П возрастает до единицы. Приведены описание способа градуирования прибора, а также эксперим. графич. изопор (линий постоянной П), полученные указанным методом. В. Суми

77899. Закономерности псевдоожидженного состояния и их применение. Лева (Correlations of the dense-phase fluidized state and their applications. Leva M. A.), Canad. J. Chem. Engng, 1957, 35, № 2, 71—76 (англ.)

Рассмотрены ур-ния, рекомендуемые для расчета начальной скорости псевдоожиджения, увеличения объема псевдоожидженного слоя, коэф. теплоотдачи от слоя к стенкам аппарата. В. Суми

77900. Свойства псевдоожидженных систем, аналогичные свойствам жидкости. Фурукава, Омаэ (Liquidlike properties of fluidized systems. Furukawa Junji, Ohmae Tsutomu), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 5, 821—828 (англ.)

Отмечено, что исследования псевдоожидженных систем (ПС) показали наличие глубоких аналогий между свойствами ПС и жидкостей; это позволяет применять некоторые законы, справедливые для жидкостей, для характеристики ПС. Указано, что движение отдельных твердых частиц (ТЧ) определяется взаимодействием силы трения между ТЧ и псевдоожиджающей средой и силой тяжести. При этом действие упомянутых сил сравнено соответственно с отталкиванием и притяжением молекул жидкости. Показано, что подобно тому, как для жидкостей мерой средней кинетич. энергии движения ее молекул является т-ра, так для ПС средняя кинетич. энергия движения ТЧ определяется произведением скорости псевдоожиджающей среды на ее вязкость; в связи с этим для описания свойств ПС вместо т-ры должно использоваться указанное произведение. Приведено описание эксперим. методов, применявшихся для определения поверхностного натяжения, вязкости и объемного расширения ПС, а также степени смешения различных материалов, находящихся в ПС. В. Суми

77901. Некоторые вопросы аэродинамики взвешенного слоя в условиях узких труб. Романков Н. Г., Ленилин В. Н., Немет Е. С., Тр. Ленинград. гос. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 39, 28—33

Исследована аэродинамика взвешенного слоя частиц адсорбента в воздухе при следующих условиях: диаметр стеклянных трубок 32—52 мм; размер частиц адсорбента, имеющих неправильную форму и небольшую механич. прочность, 0,5—3,5 мм; кажущийся уд. вес частиц адсорбента 0,482—1,08 г/см³; высота слоя псевдоожиджения 50—500 мм; влагосодержание воздуха постоянно. Установлено: частицы адсорбента во взвешенном слое перемещаются неупорядоченно; теория ротаметров применима к взвешенному слою в трубках диам. 30—35 мм; градиент падения давления во взвешенном слое постоянен. Дано ур-ние $\Delta p = 1,02 G/S$, где Δp — падение давления в кг/м², G — вес твердых частиц в слое в кг, S — площадь поперечного сечения слоя в м². С. Крашенинников

77902. Минимальные скорости воздуха при псевдоожиджении угля. Синклер, Робинсон (Minimum fluidizing velocities for coal in air. Sinclair C. G., Robinson D. B.), Canad. J. Chem. Engng, 1958, 36, № 2, 51—58 (англ.)

Рассмотрены различные методы расчета миним. скорости (МС) газа при псевдоожиджении. Для проверки этих методов проведено эксперим. определение МС при псевдоожиджении 9 фракций угля различного гранулометрич. состава (0,25—5,6 мм) осушенным воздухом при диаметре слоя 140 мм. Установлено существенное расхождение между эксперим. и расчетными значениями

ми МС, что может быть объяснено неправильностью формы отдельных частиц, а также наличием микропор, не учитываемых существующими ур-ниями. Библ. 13 назв. Б. Сумм

77903. Фонтанирование крупных частиц. Кауан, Питерсон, Осберг (Sprouting of large particles. Cowan C. B., Peterson W. S., Osberg G. L.). Engng J., 1958, 41, № 5, 60—64 (англ.)

Описаны и сравнены процессы, протекающие во внешнем, псевдооживленном и фонтанирующем слоях. Указано, что для твердых частиц диам. $> 0,25$ мм в процессе псевдооживления не достигается удовлетворительного контакта между газом и твердыми частицами вследствие слипания последних. Проведены опыты по изучению процесса фонтанирования частиц ацетата целлюлозы и кусочков древесины (наибольший размер $30 \times 25 \times 6$ мм) в потоке воздуха в колоннах диам. 0,3 и 0,6 м. Установлено, что в процессе фонтанирования частицы ацетата целлюлозы подвергались значительному измельчению и увосу, а кусочки древесины измельчались значительно меньше. Сделан вывод о возможности сушки кусочков древесины в фонтанирующем слое. В. Герцовский

77904. Номограмма для определения эквивалентных размеров труб при параллельном и последовательном их соединении. Алберт (Equivalent pipe size nomograph. Albert Paul M.), Industr. Wastes, 1957, 2, № 5, D-14—D-15 (англ.)

См. также РЖХим, 1958, 54182.

77905. Падение давления в насадочных колоннах при однофазном потоке. Брауэр (Druckverlust in Füllkörpersäulen bei Einphasenströmung. Brauer H.), Chem.-Ing.-Techn., 1957, 29, № 12, 785—790 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрено теоретич. ур-ние для определения падения давления в пористых слоях, состоящих из сплошных твердых частиц (Ergun S., Chem. Engng Progr., 1952, 48, 89/94), а также закономерности движения жидкости в насадочных колоннах. Упомянутое ур-ние распространено на пористые слои, состоящие из полых тел, в частности колец Рашига. Отмечено, что модифицированное ур-ние хорошо соответствует эксперим. данным, полученным для колец Рашига диам. 5—25 мм. Указано, что относительная погрешность зависит от пористости и может быть выражена простым ур-нием. Из резюме автора

77906. Новое уравнение для определения скорости движения жидкости в насадочных колоннах. Нагар, Бхаттачария, Гупта, Бхаттачария (A new equation for the velocity of flow of liquids through packed columns. Nagar B. R., Bhattacharya Amal K., Gupta D. R., Bhattacharya Abani K.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 208, № 1-2, 59—63 (англ.)

Отмечено, что объем жидкости V , протекающей сквозь слой насадки, зависит не только от разности давлений, площади поперечного сечения и высоты слоя насадки h , плотности d и вязкости жидкости η , но также от свойств насадки. Предложено ур-ние $Vh\eta/(td) = K^2$, где t — время, K — коэф. проницаемости насадки. Ур-ние проверено экспериментально по течению воды и различных органич. жидкостей в колонне, заполненной насадкой из кусочков SiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 и MgO . В. Роган

77907. Коэффициенты расхода для перфорированных тарелок. Колодзи, Ван-Уинкл (Discharge coefficients through perforated plates. Kolodzie P. A., Jr., Van Winkle Matthew), A. J. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 3, 305—312 (англ.)

Исследовано гидравлич. сопротивление сухих перфорированных тарелок (ПТ). Исходя из ур-ния расхода сжимаемой среды, протекающей через обычную

диафрагму, установленную на горизонтальной трубе, выведена соответствующая функциональная зависимость для ПТ: $c = f(dv_0/\mu), (d/p), (T/d), (A_1/A_2)$, где c — коэф. расхода, d — диаметр отверстий ПТ, v_0 , μ — соответственно средняя скорость, плотность и вязкость газа в отверстиях, p — шаг между отверстиями, T — толщина ПТ, A_1 — свободное сечение, равное сумме площадей всех отверстий, A_2 — максимально возможная свободная площадь для данной тарелки. Исследование проведено на медных ПТ, установленных в изготовленной из стекла пирекс трубе диам. 75 мм, по которой продувался воздух. Отверстия располагались по вершинам правильного треугольника. ПТ характеризовались следующими данными: $d = 1,6 \div 6,4$ мм, $p/d = 2 \div 5$, $T = 2,1 \div 6,4$ мм. При обработке опытных данных воздух рассматривался как идеальный газ, причем ввиду незначительной разности давлений коэф. сжимаемости принимался равным единице. Установлено, что при $Re \geq 4 \cdot 10^3$ величина c становится постоянной для каждого значения p/d . Получено эмпирич. ур-ние $c = k(d/p)^{0,10}$ (k — константа, зависящая от T/d), которое хорошо согласуется с эксперим. данными других авторов по течению воздуха, CO_2 , CH_4 , Ar и фреона-12, а также с данными, полученными для колонн большего диаметра (расхождения не превышают 5%). Б. Сумм

77908. Опытная установка для улавливания пыли.

Довнар М. П., Огнеупоры, 1958, № 4, 150—153

Описан горизонтальный корытообразный аппарат емк. $4,5 \text{ м}^3$ с горизонтальной многолопастной мешалкой (~ 40 об/мин), предназначенный для улавливания пыли из газов, которые через циклон поступают из барабанной сушилки для глины. Газы поступают по штуцеру сверху со значительной скоростью в один конец аппарата, где изменяют направление своего движения на 90° , движутся вдоль поверхности воды, частично заполняющей аппарат, и выходят вверх по штуцеру на другом конце аппарата, снова изменяя направление своего движения на 90° . При производительности аппарата $35000 \text{ м}^3/\text{час}$ степень улавливания пыли составляет 95%, причем содержание пыли в газе понижается с $9,8$ до $0,5 \text{ г}/\text{м}^3$. Суспензия частиц пыли в воде используется в процессе приготовления шликера.

Ю. Скорецкий

77909. Фильтры для очистки воздуха. Монден (Filtres à air. Mondin Ch.), Chaud-froid-plomberie, 1958, 12, № 138, 29, 31, 33, 35, 37, 39, 41, 43 (франц.)

77910. О стесненном падении бесформенных частиц. Гаспарян А. М., Икарян Н. С., Айканан ССР Гитутюннери Академия. Зекуйцнер, Докл. АН АрмССР, 1958, 26, № 2, 95—101 (рез. арм.)

Исследовано стесненное падение частиц неправильной формы размером $60\text{—}740 \text{ мкм}$. Отмечено, что замедление падения таких частиц в жидкости не может быть объяснено их большей уд. поверхностью. Сделано предположение, что замедление падения обусловлено обволакиванием частиц пленкой окружающей жидкости. Выведены ур-ния для определения скорости стесненного падения частиц неправильной формы, а также даны ур-ния для вычисления скорости падения сферич. частиц в ламинарной ($Re < 1$), переходной и турбулентной ($Re > 500$) областях. Б. Сумм

77911. Классификация железнорудных шламов в гидроциклонах. Шранц, Юнг (Die Zyklonklassierung von Eisenerzschlamm. Schranz Hubert, Young Peter), Bergbauwissenschaften, 1958, 5, № 7, 204—211 (нем.; рез. англ., франц.)

77912. Фильтры со слоем вспомогательного вещества. Бейтлер (Anschwemmfilter. Beutler F. A.), Chem. Rundschau, 1958, 11, № 10, 259—260 (нем.)

Описаны опорные перегородки (ОП), изготовленные в виде пакета тонких параллельных пластмассовых

пластин. Отмечено, что тонкие пластины, на ребро которых действует давление, хорошо сопротивляются изгибу; это позволяет устанавливать их на небольшом расстоянии одна от другой при сохранении хорошей проницаемости ОП; отношение площади поперечного сечения щелей между пластинами ко всей поверхности ОП составляет 1:10. Даны сведения о способах нанесения вспомогательного в-ва на ОП. Рекомендовано сначала наносить на ОП $\sim 1/5$ общего кол-ва вспомогательного в-ва путем фильтрования его взвеси в чистой жидкости, а остальные $4/5$ общего кол-ва вспомогательного в-ва наносить путем фильтрования его взвеси в очищаемой жидкости. При таком способе нанесения образующийся слой сохраняет достаточную проницаемость и легко отделяется от ОП.

В. Жутиков

77913. Номограмма для определения продолжительности съема слоя вспомогательного вещества подвижным ножом на вращающемся барабанном фильтре. Толин (Chart finds precoat filter cake time. To-lin Stanley), Chem. Engng, 1958, 65, № 6, 150 (англ.)

77914. Компрессоры фреоновых холодильных установок. Аренд (Compressors of «Freon» machines. Arend A. G.), Mod. Refrig., 1958, 61, № 724, 726—727 (англ.)

77915. Потребление энергии турбокомпрессорами холодильных установок в различных условиях. Танака Ясuo, Эйсай когё кёкайси, J. Soc. Domest. and Sanit. Engng, 1958, 32, № 2, 97—100 (японск.)

77916. Уменьшение интенсивности вспенивания масла путем нагревания картера компрессора. Ньюбауэр (Compressor crankcase heaters reduce oil foaming. Neubauer E. Ted), Refrig. Engng, 1958, 66, № 6, 52—53 (англ.)

77917. Передача тепла в движущемся с большой скоростью газовом потоке. Сообщение 6. Аоки, Кавасимо (Aoki Shigebumi, Kawashimo Ken-suke), Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. Japan Soc. Mech. Engrs, 1956, 22, № 120, 583—589 (японск.; рез. англ.)

В противоточном теплообменнике типа «труба в трубе» с внутренней медной трубкой диам. 16,4 мм исследован процесс теплоотдачи от воздуха, проходящего по трубе со скоростью 30—150 м/сек. Найдено, что коэф. теплоотдачи может быть определен в зависимости от критериев Рейнольдса, Маха, Эйлера и нового критерия рассеивания энергии. Измерены коэф. трения при относительно высоких скоростях газового потока и значения их сравнены со значениями, рассчитанными по известным ур-ниям. Сообщение 5 см. РЖХим, 1958, 50590.

С. Крашенинников

77918. Процессы нагревания в химической и смежных отраслях промышленности. Баррет (Process heating in the chemical and allied industries. Barrett F.), Industr. Chemist, 1958, 34, № 400, 321—324 (англ.)

Кратко рассмотрены методы нагревания до высоких т-р различными теплоносителями.

В. Герцовский

77919. Факторы, определяющие выбор и конструкцию кожухотрубных теплообменников. Сондерс (Factors governing the selection and design of tubular heat exchangers. Saunders E. A. D.), Industr. Chemist, 1958, 34, № 400, 275—281 (англ.)

Даны сведения о конструкции и размерах теплообменников, а также перечислены факторы, влияющие на величину коэф. теплоотдачи.

В. Герцовский

77920. Расчет кожухотрубных теплообменников с оребренными трубками. Часть III. Янг, Уорд (How to design finned tube shell and tube heat exchangers. Part III. Young Edwin H., Ward Dennis J.), Petrol. Engr, 1957, 29, № 13, C18—C24 (англ.)

Изложена методика расчета кожухотрубного теплообменника из низкоресистентных труб в условиях теплообмена между двумя потоками, не изменяющими своего агрегатного состояния. Используются результаты исследования, выполненного Вильямсом и Катцем (Williams R. B., Katz D. L., Trans. ASME, 1952, 74, 1307—1320). Произведен сравнительный расчет теплообменников с оребренными и гладкими трубками, предназначенных для охлаждения минерального масла: в теплообменнике с оребренными трубками гидравлич. сопротивление в межтрубном пространстве (масло) ниже на 36%, а в трубках (вода) — на 71%; стоимость меньше на 22%. Часть II см. РЖХим, 1958, 50599.

Ю. Петровский

77921. Тепловой расчет установок для получения пара. Бюше (Le calcul thermique des générateurs de vapeur. Buchet E.), Techn. et human., 1957—1958, 55, № 3, 25—58 (франц.)

Приведен подробный численный расчет топки, котла, пароперегревателя. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 64703.

З. Ханмский

77922. О распределении концентраций и температур в зоне горения потока топлива. Канторович Б. В., Теплоэнергетика, 1958, № 8, 78—83 (рез. англ.)

77923. Сжигание металлов в кислороде. Гросс, Коуей (Combustion of metals in oxygen. Grosse A. V., Conway J. B.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 4, 663—672 (англ.)

Описана методика получения высоких т-р путем сжигания порошкообразных металлов в кислороде, в результате чего достигаются т-ры 3000—5000°, что сопровождается интенсивным тепловым и световым излучением. Отмечено, что по теплотам сгорания металлы приближаются к углероду, метану, этану, но при сгорании металлов образуются не газообразные, а твердые окислы. Приведены термодинамич. свойства металлов, т-ры их воспламенения, т-ры пламени, условия устойчивости окислов. Указано применение пламени, получаемого путем сжигания порошкообразного металла в кислороде, для резания толстых бетонных и керамич. плит.

Е. Бакицкий

77924. Симпозиум по холодильникам и конденсаторам. IV. Применение в холодильной технике конденсаторов, охлаждаемых водой. Сеффинга (Symposium koelers en Condensators. IV. Watergekoelde condensators in de koeltechniek. Seffinga G.), Ingenieur (Nederl.), 1956, 68, № 33, Ch.43—Ch.48 (гол.; рез. англ.)

Рассмотрены конструкции аммиачных и фреоновых конденсаторов. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 47131.

К. Герцифельд

77925. Симпозиум по холодильникам и конденсаторам. V. Усовершенствование холодильников и конденсаторов, применяемых в нефтеперерабатывающей промышленности. Брёкель (Symposium koelers en condensators. V. De ontwikkeling van de koeler en condensor in de petroleumindustrie. Breukel S. J. H.), Ingenieur (Nederl.), 1956, 68, № 38, Ch.49—Ch.56 (гол.; рез. англ.)

Для конденсации дистиллятов применяют охлаждаемые морской водой погружные чугунные конденсаторы ($K = 80 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$) и трубчатые стальные конденсаторы ($K = 100 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$). При конденсации паров бензина в одноходовых вертикальных трубчатых конденсаторах (трубки из сплава в %: Cu 76, Zn 22, Al 2) с поверхностью охлаждения 25—275 м²; коэф. теплоотдачи можно определить по ур-нию $\alpha = 300 w^{0.75}$, где w — скорость пара при входе в межтрубное пространство в м/сек. Применение перегородок улучшает действие конденсатора, в особенности при наличии неконденсирующихся газов.

К. Герцифельд

77926. Симпозиум по холодильникам и конденсаторам. VI. Данные по эксплуатации конденсаторов, применяемых в производстве вискозного шелка. Ассенделфт (Symposium koelers en condensators. VI. Bedrijfservaringen met condensators van spinbad-indampers. Assendelft L. van). Ingenieur (Nederl.), 1956, 68, № 38, Ch.56—Ch.59 (гол.; рез. англ.)

Описаны вертикальные кожухотрубные конденсаторы с поверхностью охлаждения 50 и 100 м², состоящие из стального, футерованного эбонитом кожуха, алюминиевых трубок диам. 11/16 мм и текстолитовых трубных решеток толщиной 50 мм. Дано уравнение для вычисления коэф. теплоотдачи от воды к стенке трубы $\alpha = 2900 v^{0.8} (1 + 0.014 t)$ где v — скорость воды в м/сек, t — кол-во конденсата в т/час. Приведены графики для определения α коэф. теплопередачи в зависимости от v и t . К. Герцифельд

77927. Симпозиум по холодильникам и конденсаторам. VII. Пластиначатые холодильники. Рейхерт (Symposium koelers en condensators. VII. Platenkoelers. Reichert T. M.). Ingenieur (Nederl.), 1956, 68, № 41, Ch.61—Ch.69 (гол.; рез. англ.)

Приведены результаты испытания пластиначатого оросительного холодильника (ОХ) для HNO₃ из нержавеющей стали; ОХ изготовляют из листов стали с выдавленными продольными ребрами, которые образуют коробчатые элементы; соединение листов производится дуговой сваркой. Опытные данные по испытанию ОХ с расстоянием между пластинами 10—20 мм соответствуют уравнению $Nu = 0.14 \cdot Re^{0.7} \cdot Pr^{1/4}$. При $Re = 20\,000$ коэф. теплоотдачи в 2,5 раза больше, чем у круглых гладких и прямоугольных труб, что объясняется наличием ребер на стенках ОХ и турбулентным течением воды. К. Герцифельд

77928. Определение эффективности противоточных градилен. Утида Хидзо, Эйсай когё кёкайси, J. Soc. Domest. and Sanit. Engng, 1958, 32, 103—105 (японск.)

77929. Номограмма для определения потерь тепла изолированными трубопроводами. Ингриш (Nomoqram pro rychlé zjišťování tepelných ztrát izolovaných potrubí. Ingrisch Bedřich), Chem. průmysl, 1958, 8, № 3, 138—140 (чешск.)

77930. Рециркуляция жидкого аммиака. Части III, IV. Стоккер (Liquid ammonia recirculation. Parts III, IV. Stoecker W. F.), Heat and Air Treatm. Engr, 1957, 20, № 10, 244—246; № 11, 279—282 (англ.) Часть II см. РЖХим, 1958, 43576.

77931. Предложения по новой системе обозначения хладагентов — галондопроизводных углеводородов. Планк (Vorschläge für eine neue einfache Nummerierung der als Kältemittel benutzten Halogenderivate von Kohlenwasserstoffen. Planck R.), Kältetechnik, 1958, 10, № 1, 21—22; Technik, 1958, 13, № 5, 391—392 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 50605.

77932. Расчет многокорпусной выпарной установки. Лейбович (Multiple-effect evaporator calculations. Leibovic K. N.), Chem. Engng Progr., 1958, 54, № 3, 71—74 (англ.)

Дан метод расчета миним. стоимости эксплуатации двухкорпусной выпарной установки. В. Коган

77933. Исследование чувствительности дистилляционной колонны к нарушениям режима. Часть II. Экспериментальное исследование и сопоставление с теорией. Армстронг, Уилкинсон (An investigation of the transient response of a distillation column. Part II: experimental work and comparison with theory. Armstrong W. D., Wilkinson W. L.), Trans.

Instn Chem. Engrs, 1957, 35, № 5, 352—361. Discuss., 361—367 (англ.)

Исследовано влияние нарушений режима ректификации на работу колонны диам. 100 мм с 21 колпачковой тарелкой (Т), расстояние между которыми равнялось 150 мм; на каждой Т размещен один колпачок диам. 50 мм и имеется одно отверстие для слива жидкости. Все опыты проведены с системой бензол — четыреххлористый углерод. В одной серии опытов производилось быстрое изменение состава поступающей смеси, теплосодержание которой оставалось неизменным, так как добавляемая жидкость подогревалась до такой же т-ры. В другой серии опытов осуществлялось резкое изменение флегмового числа. При этом во всех случаях фиксировалось изменение состава жидкости и т-ры на ряде Т с течением времени. Установлено, что ректификационная колонна обладает большой инерцией, обусловленной значительным кол-вом жидкости на Т: изменение состава жидкости на Т, связанное с изменением состава поступающей на ректификацию смеси, происходит медленно, особенно на Т, удаленных от места ввода смеси. Значительно быстрее меняется состав жидкости на Т при изменении флегмового числа, причем число Т гораздо меньше влияет на время проявления импульса. Наблюдавшиеся отклонения т-ры, обусловленные изменением состава жидкости на Т, не превышали в условиях опытов 0,25°, что практически исключает возможность использования этого фактора для регулирования процесса. Установлено хорошее соответствие опытных данных с расчетными, полученными по методу Розенброка. Часть I см. РЖХим, 1958, 50650. Ю. Петровский

77934. Насадочные ректификационные колонны. Эллис, Варджаванди (Packed fractionating columns. Ellis S. R. M., Varjavandi J.), Chem. and Process Engng, 1958, 39, № 7, 239—243 (англ.) Рассмотрены новые типы насадки и дана их сравнительная характеристика. Библ. 43 назв. Б. Лукьянов

77935. Промышленное оборудование для молекулярной дистилляции. Гарнер, Макмеррей (Commercial equipment for molecular distillation. Garner J. J., Macmurray H. D.), Industr. Chemist, 1958, 34, № 400, 310—317 (англ.)

Рассмотрены основы теории молекулярной дистилляции и описаны различные дистилляционные аппараты. Библ. 20 назв. В. Герцовский

77936. Настоящее и будущее процессов ионообмена. Кресман (Ion exchange: the present and the future. Kressman T. R. E.), Industr. Chemist, 1958, 34, № 400, 333—336 (англ.)

Кратко рассмотрены процессы электролиза с применением мембран, непрерывного ионообмена в колоннах и извлечения ионообменной смолой урана из р-ров его солей. Библ. 20 назв. В. Герцовский

77937. Экстракция в системе жидкость — жидкость. Гладель, Дюранде (L'extraction liquide — liquide. Gladel Y. I., Durand J.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1956, 11, № 9, 1075—1128 (франц.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 53 назв. В. Герцовский

77938. Эффективность экстракционных колонок с мешалками. Калаб, Внукова, Ржепиш (Stufenwirksamkeit und Ausbeuten bei der Extraktion in Rührkolonnen. Kaláb V., Vnuková K., Rapiš J.), Collect. Czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 3, 352—360 (нем.; рез. русск.)

Пер. См. РЖХим, 1958, 54222.

77939. Развитие и перспективы техники проведения процессов в псевдооживленном слое. Бикен (Fluidised bed techniques: inception, growth, and future prospects. Beeken D. W.), Industr. Chemist, 1958, 34, № 400, 329—332 (англ.)

Кратко рассмотрены хим. экзотермич. и эндотермич. процессы, а также процессы сушки и охлаждения.

В. Герцовский

77940. Номограмма для определения степени турбулентного смешения. Лоуэнштейн (A nomograph for turbulence mixers. Lowenstein J. G.), Chem. Engng, 1958, 65, № 7, 141—142 (англ.)

Номограмма, в частности, может быть применена для расчета трубчатых реакторов.

В. Герцовский

77941. Применение способа псевдооживленного слоя к гетерогенным каталитическим процессам. Боресков Г. К., Слинько М. Г., Хим. пром-сть, 1957, № 6, 321—333

В результате интенсивного перемешивания твердой и газообразной фаз в псевдооживленном слое (ПС) резко возрастает эффективная теплопроводность слоя катализатора и появляется возможность раздельного введения компонентов реакционной смеси в ПС катализатора. Наиболее существенным обстоятельством при проведении гетерог. каталитич. процесса в ПС является уменьшение скорости р-ции вследствие продольного смешения реакционной смеси в ПС, что при прочих равных условиях требует для достижения данной степени превращения большего кол-ва катализатора, чем в случае неподвижного слоя. Перемешивание газа в ПС обуславливает также возможность изменения избирательного действия катализатора. Проскок газа может привести к снижению интенсивности р-ции. Уменьшение влияния продольного смешения наблюдается при применении реакторов, приготовленных из труб небольшого диаметра, и при увеличении размера частиц катализатора. Интенсивность процессов переноса тепла и подвижность катализатора в ПС позволяют производить загрузку и выгрузку катализатора без прекращения процесса и тем самым осуществить циркуляцию катализатора. Указаны три группы каталитич. процессов, которые могут быть проведены в ПС: контактные экзотермич. процессы (парциальное окисление углеводородов, каталитич. синтеза углеводородов и кислородсодержащих продуктов путем взаимодействия CO и H₂); контактные процессы с циркуляцией катализатора (крекинг нефтепродуктов, дегидрирование углеводородов); контактные процессы, протекающие в области внутренней диффузии (окисление SO₂, синтез NH₃, синтез метанола, конверсия CO, дегидратация спиртов). Рассмотрены примеры проведения процессов окисления SO₂ и синтеза NH₃.

С. Крашенинников

77942. Гетерогенные реакции в жидкой фазе. Влияние распределения времени пребывания на взаимодействие в дисперсной фазе. Ритема. (Heterogeneous reaction in the liquid phase: influence of residence time distribution and interaction in the dispersed phase. Rietema K.), Chem. React. Engng. London — New York — Paris — Los Angeles, Pergamon Press, 1957, 103—110. Discuss., 110—112, Chem. Engng Sci., 1958, 8, № 1-2, 103—110. Discuss., 110—112 (англ.; реж. франц., нем.)

Для гетерог. хим. р-ций, осуществляемых в реакторах непрерывного действия с мешалкой, предложен графич. метод расчета степени превращения на основе лабор. данных, полученных при использовании периодически действующего лабор. реактора с мешалкой. В лабор. реакторе проводят ряд опытов при 3 различных начальных конц-ях B₀ реагента, растворенного в дисперсионной среде, но при одинаковой начальной конц-рации A₀ реагента, растворенного в дисперсионной фазе. На основе полученных данных строят кинетич. кривые в системах координат B—t и A—t, где t — время после начала опыта. Затем для определенной конц-ии B₁ по кривым в системе координат A—t находят мгновенные скорости р-ции dA/dt на

каждой из 3 кривых A = f(t) с B₀, взятым в качестве параметра. На основе 3 полученных значений dA/dt строят кривую в координатах dA/dt — A. Путем графич. интегрирования полученной кривой находят конц-ию A реагента, растворенного в дисперсионной фазе в функции от времени пребывания в реакторе. Средняя конц-ия A, на выходе из реактора определяется из ур-ния: $\bar{A}_1 = (1/\tau) \int_0^\tau g(t) \cdot A \cdot dt$, где τ — среднее время пребывания в реакторе, g(t) — функция распределения времени пребывания (если реактор можно рассматривать как аппарат идеального смешения, то g(t) = e^{-t/τ}). Предложенный метод применим к гетерог. р-циям, у которых время пребывания в реакторе дисперсионной фазы мало отличается от времени пребывания дисперсионной среды, а именно к гетерог. р-циям в системе жидкость — жидкость, протекающим в дисперсионной фазе или на границе раздела фаз. В случае, если р-ция протекает в дисперсионной среде, для расчета степени превращения могут быть использованы обычные графич. методы, применяемые для гомог. р-ций. Метод применим также к гетерог. р-циям в системе жидкость — твердое тело, протекающим в диффузионной области. В последнем случае вместо конц-ии реагента в дисперсионной фазе для расчета используется объем растворяющихся частиц. Рассмотрено влияние взаимодействия между частицами дисперсионной фазы (жидкости), выражающееся в том, что они при определенных условиях могут сливаться и вновь распадаться. Отмечено, что при наличии такого взаимодействия необходимое время пребывания в реакторе может быть значительно сокращено при сохранении той же степени превращения, если порядок р-ции меньше единицы (для р-ции 0 порядка n ~ 3 раза). Если порядок р-ции больше единицы, необходимо время пребывания увеличивается, причем тем больше, чем больше порядок р-ции. Рассмотрено влияние загрязнений и поверхностноактивных в-в на скорость коалесценции капелек дисперсионной фазы.

В. Реутский

77943. Расчет реакторов для проведения реакций в смешанной фазе. Гофман (Berechnung von Reaktoren für Gemischphasen-Reaktionen. Hofmann H.), Chem. React. Engng. London — New York — Paris — Los Angeles, Pergamon Press, 1957, 113—122. Discuss., 122; Chem. Engng Sci., 1958, 8, № 1-2, 113—122. Discuss., 122 (нем.; реж. франц., англ.)

Произведен теоретич. анализ кинетики гетерог. р-ций, протекающих в системе жидкость — жидкость, когда жидкости частично растворимы одна в другой, вследствие чего р-ция протекает не на границе раздела фаз, а в одной или в обеих фазах. Для частного случая, когда р-ция протекает в одной из фаз, а вторая фаза используется для экстракции получающегося продукта с целью предотвращения вступления его в побочные р-ции, предложены расчетные ур-ния для определения выхода этого продукта в двух случаях: р-ция осуществляется в каскаде непрерывно действующих реакторов с мешалками; р-ция осуществляется в непрерывно действующем трубчатом реакторе. Правильность выведенных ур-ний была проверена экспериментально на р-ции получения фурфурола из р-ра ксилоты, содержащей HCl. Эту р-цию в промышленности обычно проводят в одной фазе, причем получают низкие выходы, что обусловлено вступлением образующегося фурфурола в побочные р-ции конденсации. Для предотвращения этого, р-ция получения фурфурола была проведена в присутствии р-ритана (n-ксилот), избирательно экстрагировавшего образующийся в процессе р-ции фурфурол. Опыты проведены в одном непрерывно действующем реакторе с мешалкой. Кроме того, с помощью полученных ур-ний была доказана целесообразность проведения р-ции получ-

или фуфурола непрерывным методом в трубчатом реакторе. Приведен числовой пример, поясняющий возможность определения объема и размеров реактора на основе графиков зависимости выхода от среднего времени пребывания в реакторе. В. Реутский

77944. Оптимальное распределение температур в реакторах. Денби (Optimum temperature sequences in reactors. Denbigh K. G.), Chem. React. Engng. London — New York — Paris — Los Angeles, Pergamon Press, 1957, 125—131. Discuss., 131—132; Chem. Engng Sci., 1958, 8, № 1-2, 125—131. Discuss., 131—132 (англ.; рез. франц., нем.)

Рассмотрена сложная р-ция, когда из двух взаимодействующих в-в сначала получается промежуточный продукт, который затем превращается в конечный продукт, причем, как исходные в-ва, так и промежуточный продукт образуют побочные продукты; при этом отдельные р-ции имеют различные скорости. При осуществлении такой сложной р-ции в каскаде непрерывно действующих реакторов с мешалками предложено в отдельных реакторах поддерживать различные т-ры, а при проведении этой сложной р-ции в непрерывно действующем трубчатом реакторе — поддерживать определенное распределение т-ры по длине реактора. Для случая, когда в каскаде находится 2 реактора, а порядок всех отдельных р-ций равен 1 (большой избыток одного реагента по сравнению с другим), дано ур-ние, позволяющее определить выход конечного продукта в зависимости от т-ры в каждом реакторе. На примере показано, что выход конечного продукта при различных т-рах в обоих реакторах может быть увеличен более чем в 2 раза по сравнению с выходом, который достигается при одинаковой т-ре в обоих реакторах. В. Реутский

77945. Установившееся состояние при проведении экзотермических процессов. Херден (The character of the stationary state of exothermic processes. Heerden C. van), Chem. React. Engng. London — New York — Paris — Los Angeles, Pergamon Press, 1957, 133—144. Discuss., 144—145; Chem. Engng Sci., 1958, 8, № 1-2, 133—144. Discuss. 144—145 (англ.)

Теоретически исследованы условия, при которых возможна устойчивая работа адиабатич. или близких к адиабатич. непрерывно действующих реакторов для проведения экзотермич. р-ций. Установлено, что вследствие экспоненциальной зависимости скорости р-ции от т-ры экзотермич. хим. процессы, осуществляемые в таких реакторах, могут иметь различные установившиеся состояния (УС) в зависимости от системы граничных условий; два стабильных УС (одно при более низкой т-ре, характеризующее меньшей степенью превращения, и другое при более высокой т-ре, имеющее более высокую степень превращения) и одно нестабильное (чувствительное к небольшим изменениям параметров). В соответствии с этим работа реактора может иметь три УС, из которых два являются стабильными. Отмечено, что условием того, чтобы система ур-ний, описывающих экзотермич. процесс, имела три решения, соответствующие наличию в системе трех упомянутых выше УС, является распространение тепла в направлении, обратном пути движения реакционной смеси в реакторе. Такое распространение тепла может быть обусловлено вынужденной конвекцией (реактор идеального смешения), теплопроводностью (р-ции, протекающие в пламени) или теплообменом между различными частями реакционного устройства (трубчатый реактор идеального вытеснения). Теоретич. выводы получены в применении к хим. р-циям первого порядка. Показано, что возможность осуществления в реакторе одного или двух стабильных УС, или одного нестабильного УС может быть легко обнаружена при помощи графиков

в безразмерных координатах Rt_e/E (ось ординат) — $R\Delta T_{ad}/E$ (ось абсцисс) с безразмерной величиной Rt_0/E , взятой в качестве параметра. (R — универсальная газовая постоянная, E — энергия активации, T_0 — т-ра реакционной смеси на входе в реактор, ΔT_{ad} — повышение т-ры реакционной смеси, обусловленное тепловым эффектом р-ции в адиабатич. условиях при степени превращения, равной единице, T_e — т-ра, при которой достигаемая степень превращения составляет при изотермич. условиях осуществления процесса $1/e$). Правильность теоретич. выводов проверена на промышленных процессах синтеза аммиака, конверсии окиси углерода, окислении сернистого газа, окислении нафталина и окислении этилена (р-ция в пламени). В. Реутский

77946. Применение данных по кинетике реакции при расчете некоторых типичных технических реакторов. Шенеман (Die Anwendung der Reaktionskinetik bei der Berechnung einiger typischer technischer Reaktoren. Schoenemann K.), Chem. React. Engng. London — New York — Paris — Los Angeles, Pergamon Press, 1957, 161—175. Discuss., 176; Chem. Engng Sci., 1958, 8, № 1-2, 161—175. Discuss. 176 (нем.; рез. франц., англ.)

Отмечено большое значение определения формы и размеров производственных реакторов, а также состава образующихся продуктов р-ции на основании данных, полученных на лабор. или полувзаводских установках. Рассмотрены примеры расчета производственных процессов получения гексогена нитрованием гексаметилентетрамина, бутандиола из формальдегида и ацетилен, а также гидролиза целлюлозы. В. Р.

77947. Многоступенчатый реактор с верхним пределом температур. Коноки (Konoki Keizo), Kagaku kogaku, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 12, 780—783 (японск.; рез. англ.)

Разработан метод расчета многоступенчатого реактора, в котором скорость р-ции с повышением т-ры растет и достигает максимума при наивысшей допустимой т-ре. Указаны условия, соблюдение которых необходимо при расчете таких реакторов, и отмечено, что разработанный метод успешно использовался при расчете реактора для получения водяного газа. В. С.

77948. Основы и методы гранулирования. Румпф (Grundlagen und Methoden des Granulierens. Rumpf H.), Chem.—Ingr.—Techn., 1958, 30, № 3, 144—158 (нем.; рез. англ., франц.)

Отмечена целесообразность проведения различных процессов с участием твердой фазы в виде гранул. Подробно описаны свойства некоторых материалов, находящихся в гранулированном виде, и приведены методы получения гранул хим. взаимодействием, кристаллизацией, спеканием, сплавлением, склеиванием. Рассмотрено влияние поверхностного натяжения, сил адгезии, адсорбционных явлений, молекулярных и электростатич. сил на процесс образования гранул. В. Гриншпун

77949. Характеристики сыпучих материалов. Фукс (Die Schüttungskenngrößen in der Praxis. Fuchs J.), Chemiker — Ztg, 1958, 82, № 4, 108—111 (нем.)

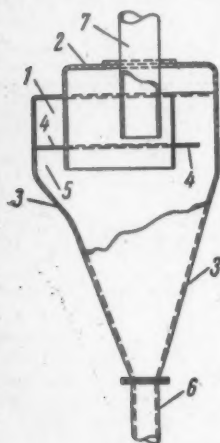
Описаны методы определения насыпного веса порошкообразных материалов после засыпки, более или менее длительного хранения и вибрационного уплотнения. Даны предложения по установлению единого метода отбора проб, проведения испытаний и обработки опытных данных. В. Гриншпун

77950 Д. Исследование теплообмена при конденсации чистых насыщенных паров на вертикальных трубах в области ламинарного течения пленки конденсата. Смирнов В. А. Автореф. дис. канд. техн. н., АН БССР, Минск, 1958

77951 Д. Исследование теплообмена при капельной конденсации ртутного пара. Гельман Л. И. Автореф. дис. канд. техн. н., Ленингр. политехн. ин-т, Л., 1958

77952 П. Центробежный сепаратор. Мак-Картни (Centrifugal separator. McCartney Daniel E.) [Universal Oil Products Co.] Пат. США 2786547, 26.03.57

Предложен центробежный сепаратор (ЦС), обладающий повышенным сопротивлением эрозионному износу, и предназначенный для извлечения из газа частиц металлич. катализатора.



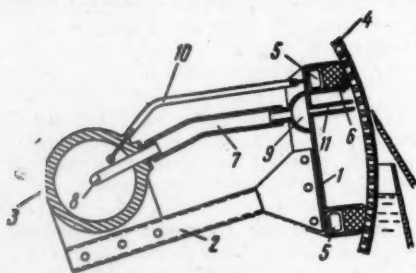
Из удлиненного тангенциального ввода 1, очищаемый газ поступает сначала в цилиндрич. завихряющую камеру 2, а затем в сепаратор 3. Ввод 1 снабжен перфорированным дном 4, через отверстия которого 1 сообщается с боковой камерой 5, образованной уширением верхней части конуса ЦС. Взвешенные в газе наиболее крупные частицы, способные выпасть из потока под действием силы тяжести, проваливаются через отверстия в 4 и поступают через 5 в 3, не участвуя в вихревом движении потока, что значительно уменьшает истирание стенок ЦС. Сепарируемые под действием центробежной силы

и силы тяжести твердые частицы выводятся из ЦС по патрубок 6, а очищенный газ удаляется через трубу 7.

Ю. Скорецкий

77953 П. Приспособление для вращающегося безленточного фильтра, работающего с оставлением на поверхности барабана тонкого слоя вспомогательного фильтрующего материала. Штейнман (Verfahren und Vorrichtung zum Betrieb eines zellenlosen Drehfilters mittels einer Filterhilfsschicht. Steinmann Carl), [Klöckner — Humboldt — Deutz Akt.-Ges.] Пат. ФРГ 1006396, 3.10.57

Приспособление состоит из рамы 1, укрепленной при помощи металлич. конструкции 2 на неподвижном шоме валу 3, вокруг которого вращается барабан 4,



резинового шланга 5, прикрепленных к 5 резиновых уплотнений 6, резинового шланга 7, соединенного с трубой для подачи сжатого воздуха 8, желоба 9 и связанной с 8 трубки 10. Приспособление предназначено для отдувки слоя вспомогательного фильтрующего материала с поверхности барабана в тех случаях, когда проникаемость этого слоя снижается, вследствие проникновения мелких твердых частиц в поры слоя. При нормальной работе 8 при помощи вентиля отключается от источника сжатого воздуха и 6 не касаются внутренней поверхности 4, что предотвращает их изнашивание. При необходимости заме-

нить слой вспомогательного фильтрующего материала на новый — вентиль на 8 открывается и сжатый воздух через соответствующие редукционные вентили поступает в 7 и 10. В результате этого 5 расширяется и прижимает 6 к 4. В образованное таким образом 1 и 4 пространство через 9 и щель 11 поступает сжатый воздух и отдувает слой вспомогательного фильтрующего материала. По окончании отдувки вентиль на 8 вновь закрывается, а воздух из 7 и 10 уходит через отверстия в 4.

В. Реутский
77954 П. Валец для замазывания или предотвращения образования трещин в фильтровальном осадке. Мюнстерман (Walze zum Zudrücken, Zuschmieren oder zur Vermeidung von Rissen in Filterkuchen. Münstermann Georg) [Maschinenfabrik Buckau R. Wolf Akt. Ges.] Пат. ФРГ 966953, 19.09.57

Цилиндрич. валец снабжен винтовым выступом (или винтовой канавкой) прямоугольного или треугольного профиля, причем выступ состоит из двух половин, имеющих встречное направление к середине вальца. Последний может быть использован в барабанных и ленточных вакуумфильтрах. Окружная скорость на поверхности вальца выбирается с таким расчетом, чтобы она отличалась от окружной скорости на фильтрующей поверхности вследствие чего осадок испытывает сдвигающее усилие со стороны винтового выступа, направленное к середине фильтрующей поверхности. Под действием этого усилия трещины, начинающиеся образовываться в фильтровальном осадке, снова закрываются, причем их закрытие происходит не только с поверхности, как это бывает при использовании гладких вальцев, но и на достаточную глубину внутрь осадка.

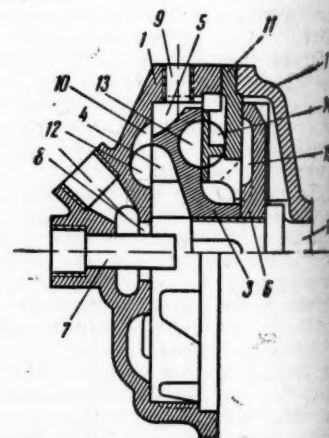
В. Реутский

77955 П. Фильтр-обезвоживатель. Ньюкам (Drierfilter. Newcum Kenneth M.) Пат. США 2781912, 19.02.57

Предложен фильтр-обезвоживатель для отделения влаги от жидких хладагентов. Действие фильтра-обезвоживателя основано на том, что содержащий влагу хладагент перемещается по постепенно суживающемуся кольцевому каналу, образованному цилиндрич. телом, адсорбирующим влагу, и конич. фильтровальной перегородкой, сквозь поры которой проходит обезвоженный хладагент. Фильтр-обезвоживатель отличается небольшим гидравлич. сопротивлением.

В. Р.
77956 П. Устройство для эмульгирования. Хейнольд (Emulgiervorrichtung. Heinoild G. Willy). Пат. ФРГ 965318, 6.06.57

Устройство для эмульгирования представляет собой корпус 1, внутри которого вращаются на валу 2 рабочее колесо 3, снабженное лопастями 4 и 5, и диск 6. Эмульгируемые жидкости подаются через патрубок 7 и кольцевой канал 8, а эмульсия отводится через штуцер 9. В направляющих лопастях 10, укрепленных на 1, а также в 3 и диске 11 устроены каналы полукруглого сечения 12, 13 и 14, разделенные по длине рядом перегородок. Кроме того, в 6 делается ряд углублений 15. В 12, 13 и 14 во-



материала
жидкости, улучшающая условия эмульгирования.

В. Коган

77957 П. Установка для приготовления пены. Фитцке (Verfahren und Vorrichtung zum Aufbereiten von Schaum. Fitzke Rudolf) [Berliner Waffefabrik Rudolf Fitzke]. Пат. ФРГ 1006398, 24.10.57

В сосуд, снабженный пенообразовательным устройством ударного действия, периодически через дозер подается определенное кол-во жидкости. После образования и выдержки пены передается насосом к месту ее потребления. Установка полностью автоматизирована и может быть использована для приготовления пены клеевого р-ра, наносимого затем на ватную вату.

В. Гриншпун

77958 П. Центробежный классификатор. Кребс (Centrifugal classifier. Krebs Kellogg) [Centricone Corp.]. Пат. США 2787374, 2.04.57

Описан центробежный классификатор типа «центрифуга», предназначенный для классификации взвешенных в жидкости частиц твердых и полу-

твердых в-в (каучук, эластомеры). Классификатор отличается способностью резкого разграничения размеров сепарируемых частиц, что достигается развитием центробежной силы в «свободном вихре» посредством вращаемой с большой окружной скоростью (до 30 м/сек) турбинки. Он состоит из цилиндрич. камеры 1, с крышкой 2, днищем 3, трубы 4 для ввода суспензии и конич. сепаратора 5. Через отверстие в 2 и 3 проходит приводной вал 6 с насаженными на нем выталкивающим диском 7, препятствующим подъему суспензии в верхнюю часть 1, и находящейся в 5 турбинкой 8. Вокруг 6 имеется коль-

цевое отверстие 9, служащее для прохода суспензии из 1 в 5. Внутри 5 имеется труба 10, по которой выводится тонкая фракция разделяемой смеси частиц. Между 10 и 5 остается кольцевое пространство 11, где накапливается крупная фракция смеси. 11 соединено трубой 12 с пропорционирующим разгрузочным клапаном 13. Для защиты от эрозии классификатор внутри гуммирован.

Ю. Скорецкий

77959 П. Устройство для перемешивания жидкостей. Бейтс (Fluid agitating devices. Bates Robert L.) [Chemineer Inc.]. Пат. США 2791406, 7.05.57

Предложено устройство для перемешивания жидкости в горизонтальном резервуаре значительной емкости и относительно небольшой высоты. Устройство состоит из трехлопастной мешалки с вертикально расположенным валом и направляющего, сужающегося книзу усеченного конуса, переходящего в нижней своей части в два колена с углом поворота 90°. Выходные сечения колен имеют форму полукруга, дуга которого обращена вниз. Мешалка с небольшим кольцевым зазором установлена в плоскости верхнего

основания конуса, который располагается таким образом, чтобы перемешиваемая жидкость, выходя из колен, двигалась в горизонтальном направлении. Для достижения максим. интенсивности перемешивания общая площадь выходных сечений колен должна составлять ~ 60% площади входного сечения конуса.

Б. Сумм

77960 П. Вращающееся перемешивающее устройство. Крамер (Umlaufende Rührvorrichtung. Cramer Werner). Пат. ФРГ 1008258, 24.10.57

Описана мешалка, состоящая из трех горизонтальных винтовых лопастей, каждая из которых снабжена одним вертикальным ребром с прорезями, имеющим форму лопасти центробежного насоса. Наличие винтовых лопастей и ребер обеспечивает перемешивание жидкости как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях.

В. Гриншпун

См. также: Теплопроводность газов 76572. Плотность и вязкость р-ров Na_2CO_3 и Na_2S 76788. Вязкость суспензий 76902. Устойчивость пен 76905. Отстаивание 78112. Фильтрация 78983, 79238. Циклоны 79236, 79880. Центрифугирование 79249. Теплоизоляция 78583. Промышленные печи 79043. Равновесие в системе пар — жидкость 76629, 76630, 76634. Адсорбция 76866. Ректификация 77987. Кристаллизация 79044. Термодиффузия 79091. Сушка сублимацией 79312. Сушилки 79334, 79439. Высокочастотная сушка 79378. Измельчение 79704

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы А. М. Дробиз, Н. Я. Феста

77961. Введение в изучение автоматизации. Зельбштейн (Introduction à l'étude de l'automatisme. Zeltstein U.), Mém. Soc. Ings. civ. France, 1957, 110, № 6, 571—582 (франц.)

Кратко излагаются основные понятия теории информации и теории регулирования; даны примеры применения в пром-сти современных средств автоматизации.

З. Хаимский

77962. Роль измерения в автоматике, применение автоматизации при измерении. Зельбштейн (La mesure dans l'automatisme, l'automatisme dans les mesures. Zeltstein U.), Mesures et contrôle industr., 1957, 22, № 247, 969—975 (франц.; рез. англ.)

Рассматривается связь между автоматикой и измерением. Перечислены основные данные, необходимые для выполнения регулятором его функций. Рассматриваются примеры автоматизации процессов измерения.

З. Хаимский

77963. Новейшие промышленные измерительные приборы. Терао, Караку когэ, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 3, 15—20 (японск.)

77964. Контрольно-измерительные приборы химического производства. Часть I. Общие вопросы. Часть 2. Эксплуатация и безопасность. Поллард (The instrumentation of chemical process plant. Part I. The general problems. Part 2. Maintenance and safety. Pollard Alan), Automat. Progr., 1958, 3, № 6, 214—215, 229—230; № 7, 258—261 (англ.)

1. Рассматриваются цели и основные принципы автоматизации хим. произ-ва.

2. На примере процесса окисления в-ва на катализаторе, разделения продуктов р-ции посредством конденсации и последующей дистилляции показывается как наиболее целесообразно выбрать точки контроля процесса, как выбирать приборы и регуляторы и какие

меры нужно принять для обеспечения автоматич. перевода процесса в режим наибольшей безопасности при аварии или отключении энергии (или сжатого воздуха пневматич. регуляторов). Указывается на необходимость автоматич. блокировок, защитных мероприятий и аварийной сигнализации. И. Ихлов

77965. Графоаналитическое исследование процесса двухпозиционного регулирования при учете явления самовыравнивания. Кампе-Немм А. А., Тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-та, 1958, вып. 4, 86—98

Приведена методика определения основных величин, характеризующих процесс 2-позиционного регулирования т-ры с учетом самовыравнивания процесса. Рассмотрено 3 случая: 1) с запаздыванием, но без диапазона нечувствительности; 2) с диапазоном нечувствительности, но без запаздывания; 3) с запаздыванием и диапазоном нечувствительности. Дан вывод выражений для амплитуд колебаний регулируемой величины, периодов колебаний и их составляющих. Расчеты по предложенному графоаналитич. методу проверены на реальном объекте и хорошо согласуются с данными эксперимента. Приведены также ур-ния для построения графика изменения регулируемого параметра во времени; дан приближенный метод учета снижения т-ры чувствительного элемента по сравнению с т-рой в объекте. А. Леонов

77966. Система электрического телеуправления. Шрёдер (Electrical supervisory controls. Schroeder Marvin H.), Water and Sewage Works, 1957, 104, № 11, 512—513 (англ.)

Сообщается о системе дистанционного контроля и аварийной сигнализации, используемой для управления водоснабжением и очисткой сточных вод в г. Ванкувер. Система состоит из нескольких автономных регулирующих схем, так что неисправности в одной из них не влияют на нормальную работу остальных. На центральном щите пульта управления, который обслуживается одним диспетчером, установлены регистраторы уровней в резервуарах и производительности насосов, указатели кол-ва работающих насосов, а также кнопки ручного управления для пуска и останова насосов. Б. Сумм

77967. Автоматические измерительные мосты. Филиппе (Les ponts de mesure automatiques. Docum. Philips S. A.), Mesures et contrôle industr., 1957, 22, № 247, 989—992 (франц.; рез. англ.)

77968. Определение оптимального программирования производства в химической промышленности с помощью математических методов (линейное программирование). Кнайер (Die Ermittlung optimaler Fertigungsprogramme in der chemischen Industrie mittels mathematischer Verfahren (Linear Programming). Knaier M.), Dechema Monogr., 1956, 28, № 363—391, 252—263 (нем.)

Рассмотрены задачи и принципы построения оптимального программирования взаимосвязанных процессов, произ-в, транспортных перевозок и т. д. при помощи методов математич. статистики и теории вероятности. Степень взаимосвязи отдельных отраслей пром-сти (или внутри одной отдельной отрасли) представляется в виде таблицы входных и выходных величин, которые могут выражаться в стоимостном или колич. выражении. В вертикальных столбцах таблицы для каждой отдельной отрасли пром-сти (напр., химии) проставляются входные величины от всех остальных отраслей (металлургия, с. х-во, станкостроение и т. д.), а в горизонтальных — выходные величины данной отрасли во все остальные. Из анализа этой таблицы можно определить как необходимый уровень развития каждой отрасли для обеспечения потребностей всех остальных, так и зависимость развития

каждой отдельной от всех смежных, а также необходимый уровень экспорта и импорта. Далее, для определения оптимального программирования работы отдельных отраслей пром-сти (отдельных предприятий, цехов, агрегатов и т. п.) в течение определенного ограниченного отрезка времени по исходным граничным условиям (величина капиталовложений, кредит, энергетич. и материальные ресурсы, производительность, сортность, надежность и вероятность выполнения программы и т. д.) составляется система ур-ний, которые затем сводятся в матрицы, порядок которых определяется уровнем сложности задачи. Решение матрицы производится с помощью цифровых вычислительных машин, получающих задание при помощи перфокарт. После просчета ряда вариантов программы работы выбирается решение, представляющее собой оптимальное, обеспечивающее при принятых граничных условиях наилучшие условия выполнения заданной программы. М. Людмирский

77969. Уровнемер для жидкостей, использующий радиоактивный источник. Уилер, Фаулер (A liquid level switch using a radioactive source. Wheeler R. W., Fowler B. V.), IRE Trans. Instrum., 1957, 1—6, № 2, 127—131 (англ.)

Описан β -активный уровнемер релейного типа для жидкостей, у которых переход от жидкой фазы к газообразной совершается постепенно. В этом случае стандартные γ -активные уровнемеры, использующие резкий скачок плотности на границе раздела фаз, не применимы. Уровнемер выполнен в виде вертикально расположенного патрона длиной около 12 см, погружаемого в контролируемый резервуар с жидкостью на заранее заданную глубину. Жидкость имеет свободный доступ в полость патрона, расположенную между источником и детектором излучения. Интенсивность излучения, достигающего детектора, определяется плотностью среды в полости и потому зависит от уровня жидкости в резервуаре. В качестве источника радиоактивного излучения использован изотоп стронция Sr^{90} активности 15 мюри. Детектором служит счетчик Гейгера. Сигнал с детектора поступает на усилитель, выполненный на германиевых триодах, и затем возбуждает обмотку двухполюсного реле. Напряжение питания — 23 в. Блок датчика может работать при т-рах от -190 до $+125^\circ$, блок усилителя с реле при т-рах от -55 до $+70^\circ$. Прибор применим для определения уровня жидкого кислорода. А. Дробин

77970. Сигнализатор уровня сыпучих материалов. Обухов В. М., Стекло и керамика, 1958, № 5, 4

Сигнализатор уровня сыпучих материалов, сконструированный работниками цеха КИП Гусевского стекольного з-да им. Дзержинского, представляет собой мембранный датчик. Мембрана зажата между двумя дисками и через центр ее пропущен бол, упирающийся в головку микропереключателя и замыкающий цепь сигнализации при покрытии мембраны измеряемым сыпучим материалом. Г. Людмирский

77971. Использование гамма-лучей для контроля плотности и концентрации. Калужинер, Алаз (Applications des rayons «Gamma» aux contrôles de densité et des concentrations chimiques Kaluzhiner L., Allart G.), Ings et techniciens, 1956, № 53, 55; Ings E. S. M. E., 1956, № 147, 9—11; Ings E. S. M. E., 1957, № 4, 31—35 (франц.)

Описан принцип действия прибора для измерения плотности и конц-ии, основанный на измерении поглощения γ -лучей измеряемой средой. В качестве источника излучения использован Co^{60} , а в качестве детектора применена ионизационная камера, заполненная аргоном под давлением. З. Хамма

77972. Автоматический ограничитель давления. Пустильников М. Л., Хим. пром-сть, 1958, № 1, 51

Автоматич. ограничитель давления представляет рычажную систему манометра, механически соединенную с ртутно-стеклянным прерывателем, размыкающим цепь магнитного пускателя электродвигателя компрессорной установки при повышении давления сверх допустимого. Показан один из вариантов крепления прерывателя в манометре и схема включения ограничителя. Г. Людмирская

77973. Барабанные счетчики для жидкостей. II. Фрибель (Der Trommelzähler für Flüssigkeiten. II. J 122-15. Friebel Eberhard), Arch. techn. Messen, 1956, № 249, 229-232 (нем.)

Приводится описание конструкции и области применения и даются указания по монтажу барабанных счетчиков для жидкостей общего назначения и спец. антикоррозионного исполнения (из легированных сталей, с эмалевым покрытием, керамич.). Диапазон измерения 50-12000 л в 1 час. Точность измерения $\pm 0,5\%$ во всей области измерения. У приборов на малые расходы класс точности еще выше. Описываются как простые суммирующие счетчики, так и приборы с телепередачей и дозирующие, автоматически отсекающие поток после прохождения заданного кол-ва жидкости. Сообщение I см. ATM-Blatt T. 1956, Sept., 122-14. М. Людмирский

77974. Испытание счетчиков. Часть I. Повышение точности измерения посредством двух методов проверки счетчиков: весового и объемного. Барретт (Meter proving. Part I. Measuring accuracy is improved by two meterproving methods, gravimetric, volumetric. Barrett M. L., Jr), Oil and Gas J., 1958, № 8, 153-155 (англ.)

Для получения нужной точности измерения расхода нефтепродуктов при помощи счетчиков-расходомеров (С) необходима периодич. поверка этих С. Для этой цели пригодны 2 метода: а) весовой метод, когда жидкост. пропущенной через С для его поверки, взвешивается на спец. весах; б) объемный метод, с применением для этой цели мерных сосудов определенной емкости. Величина емкости зависит от размеров поверяемого С и может быть от 19 л до 10 м³. При применении весового метода поверки необходимо точное определение уд. веса жидкости. Приводятся особенности проведения проверок обоими методами. И. Ихлов

77975. Автоматизация регулирования температуры гальванических ванн. Жих В. А., Чепелевский И. Ф., Вестн. машиностроения, 1958, № 4, 63-64

В основе предлагаемой схемы автоматич. регулирования т-ры электролита (Э) гальванич. ванн лежит схема, принятая з-дом «Платиноприбор» для термостата ТС-15М. Электрич. схема автоматич. устройства состоит из контактного термометра (КТ), погруженного в Э ванны и показывающего его т-ру, промежуточного реле управления и исполнительного электрич. или электромеханич. прибора, выбор которого зависит от типа подогрева Э. Колебания т-ры Э в ванне не превышают $\pm 1,0 \pm 1,50$ и их можно еще более снизить помещением КТ в полость водяной рубашки ванны и перемешиванием Э, а также воды в водяной рубашке. Г. Людмирская

77976. Измерение и регулирование температуры с помощью термисторов. Сюше (Mesure et régulation des températures par thermistances. Suchet J.), Electronique, 1956, № 113, 31-36 (франц.)

77977. Электролитические счетчики как суммирующие приборы в теплотехнике. Касперович (Lizniki elektrolityczne jako przyrządy sumujące w

technice cieplnej. Kasperowicz Witold), Energ. przemysl. Gospod. cieplna, 1957, 5, № 6, 282-283 (польск.)

На основе проведенных Институтом теплотехники опытов рекомендуется использовать в качестве суммирующих теплоизмерительных приборов электролитич. счетчики энергии. Приведены схемы и описания счетчиков, а также даны примеры их использования. Ю. Скорецкий

77978. Приборы для измерения температуры и расхода пара. Линднер (Hőtechnikai és gőzfogyasztásmérő műszerek. Lindner Elek), Konzerv és paprikaipar, 1956, májusjúnus 68-74 (венг.)

77979. Методы испытания термомпар и термоэлектродных материалов. Росер, Лонбергер (Methods of testing thermocouples and thermocouple materials. Rosser Wm. F., Lonberger S. T.), Nat. Bur. Standards Circ., 1958, № 590, ii, 21 pp., ill. (англ.)

Описаны различные методы, применяемые для калибровки термомпар и исследований свойств термоэлектродных материалов. В том числе, методы, применяемые в Национальном бюро стандартов (США). Рассмотрены способы достижения различной степени точности и приведены рекомендации по выбору наиболее совершенного метода в зависимости от заданных условий. Подробно описана методика градуировки и интерполирования, применяемая для термомпар $Pt = (Pt = Rd)$, Cu константан, Fe -константан и хромель-алюмель. Б. Сумм

77980. Применение электронных измерительных приборов. Контроль состава продукта и качества ведения процессов на производстве и в лаборатории. Висневский (Einsatz elektronischer Meßgeräte. Produktkontrolle und qualitative Auswertung von Fertigungsverfahren in Betrieb und Labor. Wisniewsky Günter), Chemiker-Ztg, 1958, 82, № 10, 341-346 (нем.)

Компенсационные электронные потенциометры и мосты (ЭП) являются широко распространенными и высокоточными вторичными приборами для измерения различных параметров процессов. Для измерения т-ры выпускаются серийно ЭП с миним. диапазоном измерения до 1,5 и даже до 0,5 мв. Путем переделки серийных ЭП можно получать диапазон измерения до 0,1 мв. ЭП могут применяться для измерения вакуума, в комплекте с датчиками типа Пирани, и для измерения давлений до 10^4 кг/см² тензометрич. датчиками. Точность тензометрич. датчиков 0,1% от номинальной нагрузки. ЭП позволяют легко передвигать нулевую точку шкалы и изменять цену деления шкалы. Для целей хроматографии целесообразно применять ЭП с автоматич. переключением диапазона измерения; переключение можно производить при достижении определенных показаний ЭП или по заранее заданной временной программе. Для автоматич. титрометров выпускаются ЭП координатные, вычерчивающие кривую зависимости $Y = f(X)$. В многоточечных ЭП регистрация производится печатанием в соответствующем месте диаграммы № точки. Печать производится либо по времени, либо после достижения баланса ЭП. В настоящее время имеются автоматич. системы, печатающие до 270 точек с интервалом 1 сек. И. Ихлов

77981. Контроль качества продукции радиоактивными методами. Шумиловский Н. Н., Мельтцер Л. В., Стандартизация, 1957, № 6, 31-37

Рассмотрены методы и приборы для автоматич. контроля толщины стального проката, плотности жидкости, веса бумаги и грунтованных тканей, толщины кож и густоты меховых шкурок. Указаны преимущества радиоактивных приборов для определения равномерности покрытий, в частности, на мелких деталях слож-

ной формы, а также для определения плотности и влажности грунтов и огнеупоров. Отмечена перспективность использования излучения радиоактивных изотопов для анализа состава в-в, в том числе, для определения концентрации компонентов в р-рах и минер. примесей в угле.

77982. Современные методы измерения помогают совершенствовать технологию. Варга (Korözerü mérési módszerek a technológiai fejlesztés szolgálatában. I. Levegő nedvességtartalmának távmérése. Varga István), Elem. ipar., 1956, 10, № 8, 240—242 (венг.) Описание приборов для измерения содержания влаги в воздухе.

77983. Применение автоматических анализаторов для питательной и котловой воды. Фурман (Anwendungsmöglichkeiten automatischer Analysengeräte bei der Speise- und Kesselwasserüberwachung. Fuhrmann H.), Wärme-Luft- und Gesundheitstechn., 1958, 10, № 2, 36—38 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 43629.
77984. Автоматический анализ в химическом производстве. Варнке (Die automatische Analyse im chemischen Betrieb. Warncke H.), Chem. Ind., 1958, 10, № 5, 225—227, A 298 (нем.; рез. англ.)

Для определения O_2 в газовых смесях рекомендуется применение термомагнитного газоанализатора, который имеет миним. шкалу 0—1% O_2 и чувствительность 0,02% O_2 . При необходимости более высокой чувствительности рекомендуются термохим., колориметрич., электрокондуктометрич. и др. методы анализа в сочетании с вспомогательными хим. реакциями для повышения избирательности и чувствительности. Эти же методы могут применяться и для определения следов других загрязняющих газов, наравне с ИК- и УФ-методами. Так напр., в процессе синтеза NH_3 при помощи ИК-анализатора контролируют наличие малых концентраций (0—50 млн. долей CO и 0—20 млн. долей CO_2) O_2 -содержащих примесей в азотоводородной смеси. Приводятся примеры применения автоматич. анализаторов для контроля взрывоопасности хим. процессов и определения степени загрязнения и отравления воздуха помещений.

77985. Установки для определения состава газовой среды при обжиге керамики. Нейман М. И., Стекло и керамика, 1958, № 3, 29—33

Приводятся схема и результаты испытаний опытных газоанализаторов ИК-поглощения для непрерывного контроля содержания CO и CO_2 и магнитного газоанализатора на O_2 в газовой среде при обжиге керамики в горнах при т-ре до 1400°. Точность измерений ($\pm 5\%$ от верхнего предела шкалы), обеспечиваемая газоанализаторами, вполне достаточна для практич. нужд керамич. произ-ва.

77986. Измерение горючих свойств газов. Перлик (Die Messung der Brenneigenschaften von Gasen. Perlick R.), Industriebetrieb, 1957, 5, № 12, Messen-Steuer-Regeln, 141—145 (нем.)

Описан прибор для измерения теплотворной способности горючих газов и их смесей, действие которого основано на измерении скорости истечения газов. Найдено, что теплотворная способность газа зависит от его уд. веса. При постоянном давлении по длине факела определяется скорость истечения газа, которая соответствует определенному уд. весу и соответственно теплотворной способности газа.

77987. Расчет процесса ректификации многокомпонентной смеси с помощью электронной вычислительной машины. Амундсон, Понтинен (Multicomponent distillation calculations on a large digital computer. Amundson Neal R., Pontinen Arlene

J.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 5, 730—736 (англ.)

Изложена методика расчета процесса ректификации многокомпонентной смеси с применением электронной вычислительной машины. В качестве иллюстраций рассмотрено определение состава жидкости на 15 тарелках колонны, в которой осуществляется ректификация пятикомпонентной смеси легких углеводородов (C_2 — C_6), поступающей при т-ре кипения, а также в колонне с 50 тарелками при подаче исходных смесей в двух местах и при наличии отбора промежуточного продукта из средней части колонны.

77988. Автоматическое регулирование на химических заводах. Кагаку (Metten en regelen in de gasindustrie. H. J. de), Het gas, 1956, 76, № 9, 195—196, 198—204. (голл.; рез. англ.)

Сообщение I см. РЖХим, 1956, 45766.

77989. Измерение и регулирование в газовой промышленности. Гер (Metten en regelen in de gasindustrie. H. J. de), Het gas, 1956, 76, № 9, 195—196, 198—204. (голл.; рез. англ.)

77990. Автоматизация процессов. Ридли (Automation with process instruments. Ridley W. H.), Fibres, 1958, 19, № 5, 151—154 (англ.)

Автоматизация текстильной промышленности осуществляется от других произ-ств. Одним из простейших, но наиболее эффективных областей применения автоматизации является дистанционное управление вентилями для регулирования процесса. Установка такой системы на машине для непрерывной промывки тканей уменьшила время обработки на 10%, и за счет экономии горячей воды система окупилась за 3 месяца работы. Автоматич. регулирование приготовления отбеливающей смеси по окислительно-восстановительному потенциалу позволило уменьшить потребные площади вследствие уменьшения емкостей и иметь всегда свежий р-р нужной крепости. Регулирование конца нитки для процесса мерсеризации производится по пьезометрич. плотнотметру. В этом процессе применяются также автоматич. регулирование т-ры и уровня р-ра в ванне. Автоматич. регулирование расхода красящего р-ра производится пневматич. компенсационными датчиками, измеряющими разность давлений на внутренней и внешней сторонах колена трубопровода. Пневматич. датчиками измеряется и т-ра р-ра, что позволяет вносить необходимые поправки в измерение расхода. В процессе отмычки ткани применяют электрокондуктометры для управления подачей р-ров с целью получения нужной степени отмычки и рН-метры для обеспечения требуемого рН ткани.

77991. На новом заводе каталитического крекинга полностью исключено пневматическое регулирование. Эрбан (Pneumatic controls completely eliminated on new Regent Refining cat cracker. Urban Robert E.), Oil in Canada, 1958, 10, № 27, 68—70, 72 (англ.)

На новом заводе каталитич. крекинга фирмы Regent Refining Ltd. (Канада) установлены электронные регуляторы и регулирующие клапаны с гидроэлектрич. управлением. Применение электронных регуляторов для регулирования т-ры позволило обнаруживать более незначительные колебания т-ры и повысить качество регулирования, а также удалось связать регулирование перепада давлений на колонне и регулирование т-ры таким образом, что в случае падения перепада давления ниже заданного регулятор перепада давления снимает управление с регулятора т-ры, который ведет процесс только в нормальных условиях. В системе регулирования нагрузки поршневых компрессоров регулирование производится путем управления байпасным клапаном, пропускающим примерно $1/3$ от максим. нагрузки. При достижении регулирующим кла-

ланом крайних положений включается, через реле времени с выдержкой 10—12 сек, ступенчатое регулирование нагрузки путем переключения поршней компрессора. Таким образом получается наиболее экономичное регулирование с миним. сбросом газа. Применение электр. регуляторов позволило разместить регуляторы в спец. помещении без увеличения загромождения системы и упростило переключения регуляторов. В качестве рабочей жидкости в исполнительных механизмах применяется жидкость для гидравлич. передач автомашин, обладающая постоянной вязкостью в широком диапазоне изменения т-р.

И. Ихлов

77992. Автоматизация дозирования известкового молока. Бедэ, Хандьял (Automatikus, mérleg-elyen működő mésztejadagoló berendezés. Bede Imre, Hangyál Károly), Cukoripar, 1956, 9, № 4, 72—73 (венг.)

77993. Комплексная автоматизация цехов электролиза в производстве хлора и каустика. Ломакин Н. Л., Вестн. техн. и экон. информ. Межотрасл. лаб. техн.-экон. исслед. и научно-техн. информ. Н.-и. физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, 1958, № 1 (6), 3—9

В статье обобщен опыт работы и перспективы автоматизации цехов электролиза, работающих по диафрагменному и ртутному методам.

И. Ихлов

77994. Автоматизация механических колчеданных печей. Табунщиков Н. П., Каминский В. М., Фильшин В. Е., Глушач В. М. В сб.: Вопр. получения сернист. газа из колчедана и серы. Л., Госхимиздат, 1957, 12—20

Изучение существующих механич. колчеданных печей как объектов регулирования показало их технич. непригодность для целей комплексной автоматизации сернокислотного произ-ва ввиду отсутствия дозатора колчедана, наличия неорганизованных подсосов воздуха, спекания колчедана на сводах, необходимости частого ручного вмешательства для замены зубьев, гребков, срезки корки колчедана и пр. Основные положения разработанного НИОХИМом проекта опытной реконструкции механич. печи предусматривают герметизацию нулевого свода, с установкой наверху печи питателя колчедана новой конструкции. Схема авторегулирования конц-ии SO_2 в печном газе базируется на изменении загрузки колчедана (в установившемся процессе) и на изменении интенсивности перемешивания газа на сводах (в переходном процессе в зависимости от состава газа). Печь оснащается также регулятором т-ры воздуха на выходе из вала печи, а также рядом блокировочных устройств. Анализ отклонений регулируемого параметра показал, что 87% всех экстремальных значений конц-ии SO_2 находятся в пределах $\pm 0,4\%$ (абс.) от заданной величины.

А. Леонов

77995. Автоматизация основных отраслей промышленности. Быков В. А., Приборостроение, 1958, № 5, 7—11

Освещается современное состояние автоматизации ряда основных отраслей пром-сти (энергетика, черная металлургия, горно-рудная, нефтяная и хим. пром-сти). Указываются причины замедленного развития автоматизации и обсуждаются мероприятия, необходимые для осуществления комплексной автоматизации.

Б. Сумм

77996. Переделка приборных щитов для облегчения обслуживания. Янак (Instrument panels made for easier operation. Yana J. D.), Petrol. Refiner, 1958, 37, № 3, 224—228 (англ.)

Практика показывает, что многие регистраторы могут быть без ущерба для управления процессом сняты со щита или, в крайнем случае, заменены более

компактными указывающими приборами. Необходимо приборы, которые нужны только для учетных целей, монтировать в отдельном помещении. На примерах показывается возможность сокращения кол-ва приборов, выводимых на щит управления. Простое расположение приборов на щите в несколько рядов вносит путаницу при наблюдении за ними, а так называемые графич. щиты, где приборы помещаются непосредственно на мнемо-схеме у соответствующего рисунка аппарата, получаются слишком громоздкими. Предлагается помещать мнемо-схему сверху щита управления, а приборы помещать на щите под соответствующими рисунками аппаратов. При этом рекомендуется размещать приборы не более чем в 4 ряда, а наиболее ответственные — на уровне глаз. Сигнальные табло помещаются в верхней части щита под соответствующими рисунками мнемосхемы.

И. Ихлов

См. также: Газовая хроматография 77149. Амперометрич. метод определения конц-ии озона в газовом потоке 77322. Новый инфракрасный спектрофотометр с большими возможностями 77390. Регистрирующий фотоэлектрич. спектрофотом. 77393. Манометр с колеблющимся конденсатором 77413. Прибор для измерения уровня воды в котле, дающий неисправленные показания и значения, скорректированные с учетом плотности воды 78090. Непрерывное определение мутности воды 78096. Определение малых количеств тетраэтилсвинца в воздухе 78257. Контроль т-ры в машинных каналах и бассейне печи 78422. Контроль окраски 78458. Улучшение контроля произ-ва хим. продуктов коксования 79003. Реконструкция измерительной аппаратуры и газопроводов на газовом з-де 79025. Полуавтоматич. аппараты для скоростного определения влаги в углях 79037. Автоматич. регулирование производственных процессов в нефтеперерабатывающей пром-сти 79059. Контроль и регулирование пересыщения в р-рах сахара высокой доброкачественности 79246. Автоматика пастеризационных установок (для молока) и условия ее бесперебойной работы 79411. Приборы для контроля и автоматич. регулирования в мясной и молочной пром-сти 79509. Контроль изменений веса и влажности древесины при щелочной варке лиственных пород 79884. Контроль профиля бумаги 79911

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор И. Я. Клинов

77997. Методы борьбы с коррозией. Халбиг (Corrosion-problem-solving methods and materials. Halbig John), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 11, 520—524 (англ.)

Обзорная статья, описывающая следующие методы борьбы с коррозией металлов: изменение конструкции корродирующей детали, применение замедлителей коррозии, катодная защита, защитные покрытия. Кроме того, рассматриваются методы коррозионных испытаний, а также возможные ошибки при решении коррозионных вопросов.

И. Левин

77998. Борьба с коррозией в химической промышленности. Леманчик (Walka z korozją w przemyśle chemicznym. Lemańczyk Konrad), Chemik, 1958, 11, № 3, 96—98 (польск.)

Обзор мероприятий, намеченных для борьбы с коррозией металлов в хим. пром-сти Польской Народной Республики.

В. Кащеев

77999. О механизме электродных процессов в зоне периодического смачивания. Негреев В. Ф., Абрамов Д. М., АзербСССР Элмлэр Акад. хәбәрләри. Физ.-техн. вә кимя элмләри сер., Изв. АН АзербСССР.

Сер. физ.-техн. и хим. н., 1958, № 1, 97—106 (рез. азерб.).

Сделана попытка выяснить кинетику электродных процессов на стали при периодич. смачивании в различных электролитах, контролирующие факторы коррозионного процесса и влияние продуктов коррозии (К) на усиление К. Работа проводилась под тонкими пленками электролита (100—500 м). Показано, что с уменьшением толщины пленки электролита скорость катодного процесса резко возрастает и практически не зависит от состава воды (морская и пресная), и степень облегчения катодного процесса значительно превышает степень торможения анодного процесса, особенно для морской воды. Выяснено, что в присутствии ионов Cl анодный процесс в пленках практически не тормозится, в присутствии же $MgSO_4$ и $CaSO_4$ заметно тормозится. Описаны результаты исследований скорости К в естественных условиях моделей макропар и выявлено закономерное уменьшение силы тока модели Fe—Cu по мере удаления их от поверхности воды. Отмечено, что с увеличением толщины пленки продуктов К, увлажненных морской водой, скорость катодного процесса облегчается, несмотря на затрудненный доступ кислорода, так как рыхлые продукты К также, как и кислород, являются активными деполаризаторами. Р. Салем

78000. К вопросу об анодной поляризации титана. Коттон (Further aspects of anodic polarization of titanium. Cotton J. B.), Chemistry and Industry, 1958, № 17, 492—493 (англ.)

В связи с тем, что при анодной поляризации Ti, осуществляемой путем контактирования его с таким благородным элементом, как Pt, потенциал может достигнуть защитного значения, нанесение тонкого пористого слоя Pt на Ti достаточно для защиты последнего от коррозии. При пропускании через Ti, покрытый Pt, анодного тока большой плотности основная часть тока проходит через Pt, и Ti не растворяется. В аналогичных условиях Ti, не покрытый Pt, быстро растворяется. Ti, покрытый тонким слоем Pt толщиной 0,13 м, может служить нерастворяющимся анодом при катодной защите стали в морской воде или в богатых солями почвах. И. Левин

78001. Кислотноосновной механизм коррозии железа и пассивность. Нор (En syre-basemekanisme for jernets korrosion og passivitet. Nord Hakon), Ingeniøren, 1958, B67, № 8, 261—265 (датск.)

Рассмотрен механизм процессов коррозии и пассивности Fe с кислотно-щел. точки зрения. Исследованиями скорости коррозии чистого Fe в свободной от O_2 среде, как функции pH последней, и поляризационной кривой, полученной с Fe-электродом в 1 н. H_2SO_4 , удалось подтвердить это воззрение. Библ. 15 назв.

М. Голомбик

78002. Дифракционное и электромикроскопическое изучение естественных и искусственных окисных слоев, образующихся на чистом олове и луженом железе. Трийа, Терсиян, Бриттон (Etude, par diffraction et microscopie électroniques, de films d'oxydation naturels ou artificiels formés sur de l'étain pur et sur du fer étamé. Trillat J. J., Tertian L., Britton S. C.), Métaux (corros.-inds), 1957, 32, № 388, 475—481 (франц.)

Изучена структура окисных пленок на Sn и луженом Fe при окислении их в условиях термич. обработки и при обработке различными хим. способами. Установлено, что Sn-образцы, нагретые на воздухе, дают четкие картины электронной дифракции. При нагреве до 218° легко обнаружить SnO. Ориентация кристаллов SnO различна. Размер кристаллов ~ 1 м. При нагреве до 170° присутствие SnO выявить труднее, кристаллы менее крупные. При нагреве до 100°

дифракционной диаграммы не получается, что, видимо, связано с аморфной структурой тонких окисных пленок. При изучении луженого Fe, окисленного при нагреве на воздухе, получаются более сложные картины, которые трудно интерпретировать. При 218° обнаружена решетка SnO, кристаллы которой тем больше, чем продолжительнее термич. обработка. На диаграмме обнаруживаются также дополнительные линии другой фазы, которую не удалось расшифровать. Присутствие двух фаз подтверждается и электромикроскопически. При 100 и 170° обнаружены 3 типа диаграмм, которые невозможно интерпретировать. При 170° обнаружена гексагональная решетка Fe_3Sn . Искусственные окисные пленки на луженом Fe, полученные при различных пассивирующих хим. обработках, всегда содержат SnO₂, которая не обнаруживается в естественных окисных пленках. Наряду с SnO₂ в них всегда имеется SnO, хорошо кристаллизующаяся в крупных кристаллах. Присутствие Fe_3O_4 также плохо кристаллизующегося, как SnO₂, обнаруживается по появлению диффузных световых колец или по расширенным кольцам, наблюдаемым во многих точках. Не обнаружено окисных соединений Cr или хроматов при пассивации в р-рах хроматов. Поскольку хим. анализом обнаруживается наличие Cr в пассивирующих пленках, очевидно, что он находится не в кристаллич. форме. З. А. Соловьева

78003. Высокотемпературная коррозия нержавеющих сталей в атмосфере сероводорода. Баккенсто, Дрю, Прайор, Шоберг (High-temperature hydrogen sulfide corrosion of stainless steels. Backensto E. B., Drew R. E., Prior J. E., Sjöberg J. W.), Corrosion, 1958, 14, № 1, 45—49 (англ.)

Результаты лаб. испытаний образцов хромистых сталей с содержанием 0—26% Cr и Cr-Ni-сталей в атмосфере $H_2 + 0,05—0,75\% H_2S$ при высокой т-ре, соответствующей условиям коррозии промышленных аппаратов каталитич. крекинга, показали относительно большую стойкость этих сталей в сравнении с углеродистой или малолегированными Cr-сталями в интервале т-р 500—650°. При верхнем температурном пределе стали с содержанием до 12% Cr обнаружен максимум скорости коррозии (V), после которого повышение т-ры приводит уже к некоторому уменьшению V, в то время как V Cr-Ni- и 26%-ных Cr-сталей продолжает возрастать и становится более высокой. Стойкость аустенитной Cr-Ni-стали возрастала после термообработки (4-часовой отжиг при 900° с закалкой на воздухе). 18/8 Cr-Ni-стали, модифицированные добавкой Mn, не обнаружили лучшей стойкости, как и высоколегированные Cr-Ni-стали типа инколой (34 Ni, 21 Cr), инко 804 (42 Ni, 30 Cr), инконель (78 Ni, 15 Cr). Наиб. лучший эффект как добавка, понижающая V, дает добавка Al в спец. сплаве (12 Cr + 4 Al) и 20 Cr + 2 Al (холодой 20—2 Al). А. Шаталов

78004. Коррозия металлов при высокой температуре под действием ванадиевого ангидрида. Бурдеса, Галло (Sulla corrosione dei metalli ad alta temperatura da parte dell'anidride vanadica. Comportamento di leghe contenenti titanio. Burdese Aurelio, Gallo Sergio), Metallurgia ital., 1958, 50, № 1, 8—14 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Изучение механизма окисления при высокой т-ре парами V_2O_5 -Cr-, Ni- и Co-сплавов, содержащих Ti, показало, что в этих условиях присутствие Ti является благоприятно. Стойкость против окисления вызывается увеличением стабильности и толщины образующейся защитной пленки, содержащей Ti в виде ильменита или твердого р-ва. Добавка Ti особенно применима для сплавов, содержащих Cr и Co. В сплавах, содержащих

№, кол-во Ti следует ограничить несколькими процентами во избежание появления хрупкости. В. Л. 78005.

О некоторых основных вопросах образования окислины и сцепления ее с железом. Энгелль, Вефер (Über einige Grundfragen der Bildung und der Haftung von Zunder auf Eisen. Engell H., Wever F.), Acta Metallurgica, 1957, 5, № 12, 695—702 (нем.; реф. англ., франц.)

Исследование механизма окисления Fe при высоких температурах, проводившееся на плоских образцах, проволоке и спиралях из железной ленты, показало, что в интервале 600—850° образование слоя окислины происходит не за счет диффузии к металлу кислорода, а за счет диффузии Fe через вустит к поверхности. При этом не наблюдается образования щелей, пор или пустот ни в металле, ни в окисине. Сцепление Fe с окислиной обеспечивается за счет растекания слоя окислов в направлении, перпендикулярном к поверхности образца. На торцах и углах прямоугольных образцов, а также на проволоке, вследствие искривления слоя окислов, не происходит их растрескивания; между металлом и окислами образуются щели, которые замедляют дальнейшее окисление. При окислении Fe на образцах в виде ленты, свернутой в спираль, наблюдалось свертывание образцов. Это явление автор также объясняет характером растрескивания слоя окислов. Установлено, что в тех случаях, когда окисление металла происходит при $t_{\text{ре}} > 850^\circ$ и длительных выдержках наряду с диффузией Fe происходит и диффузия кислорода через окисную пленку к металлу.

М. Кристаль
78006. Меры борьбы с низкотемпературной газовой коррозией в котельных установках. Масленников М. С., Теплоэнергетика, 1958, № 4, 86—89

Конденсация H_2SO_4 из дымовых газов на хвостовых поверхностях нагрева, т-ра которых ниже точки росы, ограничивает снижение т-ры газов за котлом. Минимально допустимая т-ра стенки воздухоподогревателя составляет, в зависимости от их конструкции и состава топлива, а также способа шлакоудаления, 56—120°. Для повышения т-ры степени наиболее выгоден паровой подогрев холодного воздуха (на 18—27% дешевле рециркуляции горячего воздуха). Преимущество чугуна по сравнению со сталью заключается в большей толщине стенок конструкций. Применение легированных сталей не устраняет опасность загрязнения, усиливаемого при увлажнении поверхности металла. Из защитных покрытий рассмотрены эмаль из боросиликатного стекла и тетрафторэтилен. Наиболее перспективна — связывание SO_3 различными присадками, в особенности аммиаком (0,02% от веса топлива, содержащего $> 3\%$ S), при оптим. т. 300—400°. Целесообразно выделить в самостоятельные (сменяемые) зоны коррозионно-опасные участки; это может оказать экономическое выгоднее, чем применение защитных мероприятий.

А. Мамет
78007. Циклическая прочность аустенитных сталей в условиях высокотемпературной газовой коррозии. Рябченков А. В., Казимировская Е. Л., Металловедение и обработка металлов, 1958, № 3, 6—10

Изучение влияния высокотемпературной газовой коррозии на циклич. прочность (ЦП) сталей марок ЭИ612 и ЭИ673 после термич. обработки в условиях воздействия SO_2 и пара (при содержании их в воздухе в кол-вах, соответствующих рабочему газу подземной газификации: 4,44% CO_2 , 0,26% SO_2 , 5,7% H_2O , 14,2% O_2 , 75,4% N_2) показало, что примеси SO_2 при 650° снижают ЦП аустенитных сталей. При увеличении в воздухе содержания SO_2 предел выносливости (ПВ) сталей снижается. Так, при содержании 0,3% SO_2 ПВ снижается на 10—15% по сравнению с чистым воздухом. С увеличением конц-ии SO_2 в воздухе от 0,3 до

5% происходит дальнейшее снижение ПВ. При наличии SO_2 циклич. напряжения вызывают переход равномерной коррозии в язвенную, чем обуславливается снижение характеристик ЦП. С увеличением влажности воздуха отрицательное влияние SO_2 на ЦП снижается и в атмосфере, имитирующей продукты сгорания топлива (0,3% SO_2 и 6% H_2O), практически не наблюдается снижения ПВ на базе 10^8 циклов.

М. Кристаль
78008. Микроорганизмы и коррозия свинцовых кабелей. Бонне, Лунн (Mikroorganismer og korrosion af blykabler. Bonde G., Lunn Børge), Ingeniøren, 1958, B67, № 8, 266—270 (датск.)

Рассмотрен вопрос о так называемой «фенольной коррозии», заключающейся в том, что входящий в состав защитного покрытия Pb-кабеля джут (индийская конопля), пропитанный смолами в соответствующей среде, выделяет фенол и его производные, вызывающие коррозию Pb. Обсуждается влияние на этот процесс фенола (в пределах конц-ий 0,001—0,0001%), толуола и различных бактерий, в частности плесневых грибов на джут, и микроорганизмов, разлагающих углеводороды. Агрессивное действие бактерий, напр. культуры *Pseudomonas oleovorans* на Pb-пластинки в р-рах минер. солей подтверждается опытными данными. Библ. 13 назв.

М. Голомбик
78009. Влияние механических факторов на коррозию конденсационных систем. Дальбек, Уилкс (The effect of mechanical factors on condensate — system corrosion. Dalbke R. G., Wilkes J. F. Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1957, № A—183, 8 pp., ill.) (англ.)

Отмечается, что основными причинами коррозии (К) конденсационных систем являются O_2 и CO_2 , растворенные в конденсате пара, но большее значение имеют также физико-механич. факторы, связанные с конструкцией, монтажом и эксплуатацией оборудования. Рассмотрены известные способы удаления O_2 , свободной и связанной CO_2 из питательной воды котлов, а также — вопросы применения аммиака, нейтрализующих и пленкообразующих аминов для устранения действия CO_2 в паре. Из механич. факторов К рассмотрены температурные деформации, переменное смачивание и осушение поверхности металла, скорость движения конденсата с целью борьбы с К. Особое внимание следует обращать на предотвращение присосов воздуха и удаление неконденсирующихся газов из паропользующих аппаратов, и правильную организацию отвода конденсата. Следует избегать ударного действия потоков пара и конденсата (содержащего CO_2) с высокими скоростями, кавитации и гидроударов. Для охлаждения пара следует впрыскивать только деаэрированную питательную воду, близкую по составу к конденсату.

А. Мамет
78010. Коррозия под напряжением. Берг (Spänningkorrosion. Berg Stig), Tekn. ukebl., 1958, 105, № 15, 323—331 (шведск.)

Доклад о механизме коррозии под напряжением (КПН) стальных сооружений и проведенных испытаниях в новейшей аппаратуре в Avesta jernverks Korrosionslaboratorium. Изложены теория процесса КПН, условия проведения опытов в условиях КПН в водн. р-рах CaCl_2 и MgCl_2 и показана зависимость КПН от ряда факторов: pH р-ра в интервале 4—8, кол-ва и природы легирующих компонентов в сплаве (Ni, C, N и др.), коррозионной усталости, механич. напряжения и др. Библ. 6 назв.

М. Голомбик
78011. Коррозия алюминиевых сплавов под напряжением. Шампюан (La corrosion sous tension des alliages d'aluminium. Champion F.-A.), Corros. et anticorros., 1958, 6, № 4, 132—140 (франц.)

Указывается, что часто неправильно смешивают понятия межкристаллитной коррозии (МКК) и коррозии

под напряжением (КПН). КПН развивается только в случае совместного действия на металл напряжений и агрессивной среды. В случае установления растрескивания металла необходим анализ не только условий его работы, но и определение характера трещин, их зарождение и развитие. МКК также может вызвать разрушение металла, поскольку она вызывает сильное понижение механич. свойств его; точечная коррозия в этом отношении значительно менее опасна. Приводятся кривые изменения механич. свойств во времени с указанием на условия, способствующие растрескиванию металла. В ряде случаев МКК может перейти в транскристаллитную. Приводится состав Al-сплавов, не подверженных КПН, и сплавов (С), которые при определенных условиях могут растрескиваться при КПН, причем отмечается, что эти данные в основном базируются на лабор. испытаниях, а не на практич. наблюдениях. Согласно данным большинства исследователей С Al-Mg с 4,5—5,5% Mg не склонны к КПН, а с 7% Mg КПН имеет место только, если эти С подвергались низкотемпературной обработке, напр. 24 часа при 125° или более длительное время при 70°, что также соответствует эксплуатационным условиям в тропиках. Автор, однако, считает, что в этом случае происходит не КПН, а МКК. Приводятся данные по влиянию режима термич. обработки на стойкость С с 10% Mg. КПН опасна для С Al-Cu-Mg только в случае последующей горячей обработки незакаленных С: для С Al-Cu-Mg-Si только в случае неправильно проведенной закалки. С с 5,3% Zn, 2,7% Mg и 1% Sn подвержены КПН. Данные практич. наблюдений показывают, что в самолето- и кораблестроении случаи растрескивания чрезвычайно редки: С с 5% Mg не растрескиваются даже после длительной эксплуатации в тропич. условиях, С Al-Cu-Mg-Si и Al-Zn-Mg широко применяются при условии их анодирования и окраски. В некоторых случаях С, которые считаются безусловно склонными к КПН, длительно работают в морских условиях, даже без дополнительной защиты. Приводятся рекомендации по защите от КПН: соответствующей термич. обработкой, поверхностным упрочнением, плакированием чистым Al или Al с 1% Zn, металлизацией Al, анодированием, окраской и т. п. Отмечается, что не для всех С применимо анодирование. Поэтому в ряде случаев применяют окраску по грунту Вашпраймер, который также может быть нанесен распылением. Для болтовых соединений применяют хромирование и др.

78012. Коррозия под напряжением высокопрочных сталей. А. Жонин Ф. Ф. В сб.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1957, 98—130

Приведены данные по изучению влияния состава коррозионной среды (КС), характера термич. обработки и состояния поверхности на коррозионное растрескивание (КР) высокопрочных сталей (ВС). Изучались стали марок: 30ХГСНА, 30ХГСА, 25Х2ГНА и ЭИ643. Применялись приспособления, создающие постоянную деформацию образца. Испытания проводились в 20%-ной H_2SO_4 с добавкой 30 г/л NaCl, в р-ре NaOH конц-ней 100—650 г/л, в р-рах NaCl, $(NH_4)_2S_2O_8$, NH_4NO_3 и р-рах солей, содержащих комплексобразователи $KHC_4O_6N_4$ и $(NH_4)_2S_2O_8 + KHC_4O_6N_4$. Установлено, что шлифование увеличивает склонность стали к КР. Пескоструйная и дробеструйная очистка, а также удаление поверхностного слоя хим. травлением увеличивает сопротивление стали к КР. Состав КС оказывает также большое влияние на склонность стали к КР, но не изменяет функциональной зависимости времени до КР от величины извне приложенных напряжений. КР ВС обнаруживается в кислых щел. и нейтр. р-рах, а также в атмосфере индустриального района. Введение в КС анионов, образующих с ионами Fe растворимые

комплексные соединения, увеличивает склонность стали к КР. Отпуск при 250°, а также отпуск в расплаве NaOH с добавкой желтой кровяной соли приводят к резкому увеличению склонности к КР. Загрязнение стали азотом в процессе выплавки увеличивает склонность ее к КР. Установлено, что при наложении растягивающих напряжений потенциал стали несколько смещается в отрицательную сторону, а в момент образования коррозионной трещины происходит резкое разоблагораживание потенциала. Выведено уравнение кривой КР, согласно которому $(\sigma - \sigma_{кр})t = k$. Отмечается, что эксперим. данные по КР ВС, сплава МАЗ и стали 25 в ряде КС удовлетворяют этому уравнению. Рассмотрена также кинетика развития трещин при КР.

78013. Межкристаллитная коррозия и коррозия под напряжением труб из сплава Д16-Т. Павлов С. Е., Маслова А. Ф., В сб.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1957, 218—235

Результаты исследований влияния различных технологич. факторов на склонность к межкристаллитной коррозии (МК) при испытании в 3%-ном р-ре NaCl + 1% HCl и коррозионному растрескиванию (КР) (в 3%-ном р-ре NaCl) труб (Т) из сплава Д16-Т показали, что Т, закаленные из вертикальной воздушн. циркуляционной печи (ВЦП), обладают значительно меньшей склонностью к МК и лучше сопротивляются КР, чем Т, закаленные из селитровой ванны (СВ). Склонность к МК у Т, закаленных из ВЦП, носит весьма локализованный характер как по длине трубы, так и по ее сечению и МК развивается в глубину с меньшей скоростью, чем у Т, закаленных из СВ. У Т, которые в ненапряженном состоянии не обнаруживали склонности к МК, этот вид коррозии возникает под влиянием напряжений растяжения равных ~90% σ_s . Пластич. деформация Т при калибровании, применяемом в окончательно термически обработанном состоянии, резко ухудшает сопротивляемость труб КР независимо от того, производилась ли закалка из ВЦП или из СВ. Установлено также, что окисные пленки, полученные анодированием в хромовой к-те и в H_2SO_4 с наполнением хромпиком, способствующие локализации коррозии, ухудшают сопротивление Т из этого сплава к КР. Сопротивление к КР может быть улучшено дополнительной защитой анодированных Т лакокрасочными покрытиями. Для обеспечения надежной службы Т, подвергающихся постояннодействующим напряжениям растяжения, рекомендуется не производить калибрования их в термически обработанном состоянии, производить закалку из ВЦП с максимально возможной скоростью опускания садки, а загрузку труб в печь в рассредоточенной садке. Возникновение склонности к МК у Т из сплава Д16-Т, резко закаленных в холодной воде, авторы предположительно объясняют влиянием напряженного состояния, возникающего на границах смежных зерен с различной ориентировкой.

78014. Механизм коррозии металлов в условиях зазоров и щелей. Маршаков И. К., Розенфельд И. Л., Сб. тр. Воронежск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 1, 117—120

Необходимо различать щелевую коррозию (ЩК) в атмосферных условиях и при погружении в р-р электролита, ибо в атмосферных условиях некоторые металлы в зазоре испытывают очень сильную ЩК, а при погружении в электролит — слабую. Также необходимо учитывать: имеет ли поверхность металла, находящегося в зазоре, контакт с металлом вне его. Все исследованные металлы распределяются авторами на несколько групп, коррозионное поведение которых в зазорах приблизительно одинаково. Так Fe, титан

ность ста-
расплаве
приводят к
играющие
дет сплюс-
и снижает
наложения
и несколь-
в момент
кодит рез-
но ур-ше
= k. Отже-
слова МАЗ
ку ур-ию.
и при
Кристалл
розна под
лов С. Е.
ита метал-

ных техно-
сталлитной
ре NaCl +
нию (KP)
(16-T пока-
воздушно-
начительно
отвечаются
ны (CB).
ЦП, носит
ине трубы,
глубину с
из СВ. У Т,
бинарива-
вникает под
~ 90% с.
примене-
б KP неза-
из ВЦП или
енки, полу-
в H₂SO₄ с
локализат-
Т из этого
быть учас-
ных Т лако-
надежной
йствующим
не произво-
ботаном со-
аксимально
а загрузку
никновение
ко закален-
тельно об-
и, возника-
ной ориен-
М. Кристалл
словиях за-
енфельд
хим. с-ва
-120
ию (ЩК) в
в р-р элек-
котроные ме-
ЩК, а при
необходимо
ла, находя-
его. Все ис-
створами на-
е которых
Fe, чугу-

обычные и малолегированные стали в зазорах имеют скорость ЩК приблизительно на 2 порядка меньше, чем вне зазоров. Здесь наблюдается резкое торможение катодного процесса. Механизм коррозии Zn и латуни приблизительно такой же, как и у Fe. Для нержавеющей сталей особенно опасен контакт поверхности металла в зазоре с металлом вне его. В этом случае скорость ЩК достигает $600 \cdot 10^{-6}$ г/см² сутки. Скорость ЩК Al и его сплавов в зазорах в 3—4 раза выше скорости ЩК при погружении. Cu и бронза имеют малую скорость ЩК в зазорах. Усиленная скорость ЩК Mg в зазорах объясняется интенсивным размышлением электролита в зазоре, а также зависит от концентрации хлор-ионов. При испытании Fe в H₂SO₄ и HCl (к-та) показано, что концы к-ты в зазоре меняются, pH увеличивается, что сдвигает потенциалы металла в отрицательную сторону и вызывает возникновение макроэлементов. В атмосферных условиях коррозионные процессы идут под пленкой влаги и повторяют условия коррозии при погружении в электролит. Соотношение между скоростями коррозии металла в зазоре и вне его сильно зависит от агрессивности атмосферы. Для защиты металлов в зазорах эффективно применение электрохим. защиты и рациональное конструирование.

Р. Салем
78015. Коррозия при истирании и сопротивление усталости. Филлипс (Fretting corrosion and fatigue failure. Phillips C. E.), Tekn. ukebl., 1958, 105, № 13, 281—286 (англ.)

Лабор. и промышленные исследования коррозии трущихся металлич. деталей показали, что часто усталостные трещины начинаются у края поверхности, подвергавшейся фреттинг-коррозии (ФК), а не в местах наибольших углублений; наступление усталости не имеет прямого отношения к размерам ФК; выносливость стали в результате ФК может снизиться более, чем в 10 раз. Мягкие материалы легче подвергаются ФК, чем твердые. Размеры ФК растут с увеличением нагрузки, относительного движения трущихся поверхностей и числа колебаний этих поверхностей. Большое влияние оказывает влажность окружающей среды, причем наибольшая ФК имеет место в условиях полного отсутствия влаги. Легче всего ФК происходит при наличии кислорода в среде, но отмечено, что она может происходить и в среде инертного газа. Продукты ФК на железных сплавах имеют характерный коричневый цвет и состоят главным образом из Fe₂O₃. Отмечается, что борьба с ФК может вестись путем подбора соответствующей смазки, подбора режима оптимальной механич. обработки поверхности, создания внутренних сжимающих напряжений, фосфатирования деталей и нанесения на поверхность слоя MoS₂.

И. Левин
78016. Полное разрушение сварной цистерны емкостью 3000 м³ вследствие межкристаллитной коррозии. Сабельстрем (Totalförstörelse av svetsad 3000 m³ cistern genom interkristallin korrosion. Sabelström Sture), Svetsen, 1956, 15, № 6, 182—187 (шведск.)

Через год после сдачи в эксплуатацию полностью разрушилась цистерна (Ц), в которой хранилась смола при 60°. Ц диам. 14 м, высотой 20 м и емк. 3000 м³ была сварена из листов стали толщиной 5—19 мм. Состав стали (в %): C 0,12—0,18, Si 0,1—0,2, Mn 0,37—0,45, P 0,020—0,032, S 0,012—0,048, Cu 0,11—0,14. В Ц находилась эмульсия смолы и воды, причем в последней содержалось (в г/л): NH₃ 14, сульфатов 3,78, хлоридов 8,4, CN следы; pH р-ра до 9,5. Разрушение было обусловлено возникновением многочисленных мелких коррозионных трещин в основном металле вблизи сварных швов и в них самих. Такие трещины возникают и в стенках клепаных резервуаров, в которых нахо-

дится тот же р-р, но лишь после 10 лет эксплуатации. Рентгеноконтроль показал качественное выполнение швов. Исследование скорости коррозии образцов различных марок сталей кипячением в течение 7—10 час. в водн. р-ре 15% Ca(NO₃)₂ и 15% Ca(NH₄)₂ с последующим испытанием на изгиб выявило, что прочность материала при этом сильно снижается. Сталь с более высоким содержанием Si (0,4—1,75%) дает лучшие результаты, но и для нее возможность коррозии вследствие напряжений не исключается. Во избежание коррозии шов следует отжигать.

М. Т.
78017. Поверхностная защита аустенитной стали 14-17 от межкристаллитной коррозии. Грибоедов Ю. Н., Металловедение и обработка металлов, 1953, № 3, 42—48

Рассматривается возможность снижения склонности Cr-Ni-аустенитной стали 14-14 к межкристаллитной коррозии (МК) путем обезуглероживания (О) при термич. обработке в атмосфере водорода. Исследование О проводили на образцах сталей с содержанием С 0,11 и 0,42% при 1170, 1150, 1100, 1000, 900 и 750°; выдержка — 3 часа. Установлено, что снижение содержания С в поверхностной зоне образцов от 0,11 до 0,03% защитило сталь от МК после стабилизации (750°, 10 час.), но не предотвратило ее развития в процессе длительного старения. Старение обезуглерожженных образцов при 700° в течение 1000 час. не привело к выравниванию концов С в поверхностном слое и в сердцевине.

М. Кристалл
78018. Межкристаллитная коррозия и хрупкость нержавеющей сталей. Лозе (Corrosion of fragility intercrystallines des aciers dits inoxydables. Loose G.), Ingr chimiste, 1957, 39, № 209, 143—158 (франц.)

Рассмотрены условия возникновения межкристаллитной коррозии (МК) нержавеющей (аустенитных) сталей типа 18/8. Отмечается, что кратковременная выдержка при 450 и 800° способствует МК стали. При МК полированных образцов их внешний вид не меняется. Приведены соображения о составе нержавеющей сталей, механизме растворения С, Ni и Cr в Fe и влиянии этих элементов на свойства Fe. Содержание 12—15% Cr обуславливает пассивность сплава в окислительных средах, 18—20% Cr стойкость к коррозии (K) в морской воде. Хим. сопротивление сплавов галогенам и ионам галогенов повышается с увеличением содержания Cr. Однако, с технологич. точки зрения, сплавы, с содержанием Cr > 35% не представляют интереса. Наличие Ni в твердом р-ре с Fe повышает сопротивление K сплава в H₂SO₄. Ni способствует расширению γ-фазы, предотвращению ферритизирующего влияния Cr и затрудняет выделение карбидов. Условием стойкости к K стали является однородность фазы, наличие феррита, аустенита или мартенсита, отсутствие карбидов. Оптим. является микроструктура аустенита, отличающаяся высокой плотностью, способностью удерживать в твердом р-ре при обычной т-ре значительные кол-ва С, даже в присутствии больших кол-в Cr. Получение однородного феррита затруднительно. Полуферритные-полумартенситные стали, закаливаемые на мартенсит, неприменимы из-за трудности их термообработки. Стали 18/8 с 3% Mo представляют собой 45% феррита и 55% аустенита. Гетерогенность структуры, внутренние напряжения и значительный наклеп снижают сопротивление стали к K, а полировка поверхности повышает его. Гетерогенность сплава, однако, не означает малой коррозионной стойкости сплава. Ферритные стали пассивны, хотя и содержат карбиды. При наличии карбидов коррозия объясняется обеднением металла хромом в зонах образования карбидов, богатых хромом. Быстро охлажденные ферритные стали поэтому являются коррозионно-активными. В наклепанном металле кар-

биды располагаются преимущественно по границам зерен, которые и являются очагами К. Приводятся методы термообработки сталей для повышения их коррозионной стойкости. В случае сталей 18/8 необходимо понизить содержание С или связать его в неактивное, с точки зрения К, соединение. В случае двухфазных сталей 18/8 с Мо или Si следует предотвратить выделение карбидов между зернами гамма-фазы. И. Ш. 78019. Коррозионное растрескивание нержавеющей стали в условиях геотермического водяного пара. Маршалл (Stress corrosion of austenitic stainless steel in geothermal steam. Marshall T.), Corrosion, 1958, 14, № 3, 59—62 (англ.)

Проведены опыты по определению склонности ряда металлов и сплавов к коррозионному растрескиванию (КР) в перегретом геотермич. паре, загрязненном хлоридами, H_2S и CO_2 при 150° . Испытания проводились с нержавеющей сталью типа 18-8, типа 18-8-3, 18-12-2, хромистой сталью с 13% Cr, Cr-Mo-сталью 13-3, малоуглеродистой сталью, Ti, Al, монель-металлом, инконелем и латунью 60-40 как в паре, не содержащем воздуха, так и в паре с воздухом. Установлено, что в паре, не содержащем воздуха, КР отмечено только у стали с 13% Cr и 3% Мо, что, по-видимому, объясняется воздействием H_2S . В паре с воздухом КР наблюдалось у всех аустенитных сталей и у стали с 13% Cr, отпущенной при 450° . Полученные результаты подтверждают, что КР аустенитных сталей имеет место при наличии в агрессивной среде кислорода в качестве деноляризатора. Кроме того, для возникновения КР аустенитных сталей в паре должны быть одновременно соблюдены еще 4 условия: 1) наличие растягивающих напряжений в стали; 2) наличие в паре водн. фазы; 3) пар должен быть несколько перегретым; 4) водн. фаза должна содержать хлориды. И. Левин 78020. Местная коррозия металла в котлах паровозного типа. Кислик В. А., Ткачев В. Н., Тр. Ростовск. ин-та инж. ж.-д. трансп., 1958, вып. 23, 170—216

У большинства паровозных котлов наблюдается интенсивная (0,5 мм/мес и более) местная коррозия (К) углов топки и ее стенок в точках, прилегающих к обрезу топочной рамы, а также — некоторых участков у места заделки их в огневую коробку. На основании анализа эксплуатационных материалов и исследования влияния напряжений и контакта деталей на указанные повреждения котельного металла авторы считают главной причиной К тепловые деформации изгиба, вызывающие разрушение защитной окисной пленки. Последнее вызывается пластич. деформацией металла при высоких переменных напряжениях в деталях, или относительным перемещением двух сопряженных деталей в точках их контакта при практически любом уровне переменных напряжений, причем второй механизм авторы считают преимущественным. Дальнейшее развитие К обусловлено возникновением макроэлемента, анодом которого служит металл с разрушенной окисной пленкой. Элемент работает с большой ЭДС, при диффузионном катодном контроле. Существенное влияние здесь оказывает характер продуктов К, зависящий в частности от состава котловой воды. Для устранения рассмотренных местных повреждений топочного металла необходимо устранить относительные перемещения в узле сопряжения деталей топки или заменить клепаную конструкцию сварной. Предложена конструкция сопряжения листов кожуха и огневой коробки без топочной рамы. Устранить относительные перемещения в узле лист — топочная рама можно путем приварки листов топки к топочной раме со стороны воды (до посадки топки в котел). Предложена также частичная приварка листов топки в доступных местах при замене отдельных то-

почных частей во время ремонта паровозного котла. На недоступных для приварки участках рекомендуется прихватка стенок топки к топочной раме путем установки электрозаклепок. Для устранения высоких напряжений в результате холодной гибки деталей топки рекомендуется прогревать загибы деталей до $t_{\text{гр}} \geq 600^\circ C$. Можно также в процессе гибки оставлять на загибах детали сжимающие напряжения. Постановку связей и анкерных болтов следует проводить с кольцевым зазором в стенке топки не менее 0,5 мм (до 2 мм). Наиболее совершенный контакт дает приварка связей. Одновременно с вышеперечисленными мероприятиями необходимо поддерживать нормальный щел. режим котловой воды (до 10 мг-экв/л) и не допускать отложения на стенках топки толстой накипи. А. Мамет

78021. Котельная коррозия. Бичер (Boiler corrosion. Beecher J. S.), Plant, 1958, 17, № 3, 48—49 (англ.)

Рассмотрен механизм общей и язвенной коррозии котельного металла и способы его защиты от разъедания во время работы и простоев котла. А. Мамет

78022. Коррозия конструкций из углеродистой стали в кислых почвах со значением pH от 3 до 6. Кирков (Korozijska željeznih predmeta u kiselim zemljištima sa pH vrednostima od 3 do 6. Kirkov Panče), Zašt. mater., 1957, 5, № 12, 420—423 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Приведены результаты исследования коррозии трубопроводов из углеродистой стали в почве, подкисленной до pH 3—6. Защита от коррозии, осуществляемая протекторами (П), зависит от характера почвы и степени насыщения последней воздухом. Потенциал П лишь незначительно влияет на эффективность защиты. В песчаной почве Mg П оказывают более сильное защитное действие, чем Zn. В. Левинсон 78023. Результаты 5-летних коррозионных испытаний металлов в атмосферных условиях. Годард (5-year exposure of metals to atmosphere. Godard Hugh P.), S. Afric. Engr., 1958, 49, № 478, 37, 38 (англ.)

Пятилетние испытания на коррозию (К) 9 Al-сплавов, Cu, Zn, монель-металла, нержавеющей стали марки 302, Pb и малоуглеродистой стали, проводившиеся на берегу Индийского океана, неподалеку от промышленных предприятий, при относительной влажности (~70—80%) и 13—30°, показали, что скорость К всех исследованных Al-сплавов и нержавеющей стали убывает во времени. Скорость К Zn в этих условиях практически постоянна и равняется в среднем 0,04 мм/год. К малоуглеродистой стали происходит значительно быстрее, чем других испытывавшихся металлов, в первое время К имеет тенденцию к ускорению и после 21 месяца испытания скорость К малоуглеродистой стали в среднем составляет 1,8 мм/год. И. Левин

78024. Борьба с коррозией в нефтяной промышленности. Турре (La lutte contre la corrosion dans l'industrie du pétrole. Tourret J.), Métallurgie et constr. mécs., 1958, 90, № 4, 285—287, 289 (франц.; рез. англ.)

Обзор задач, стоящих перед инженером, работающим в области коррозии нефтяной промышленности, и описание некоторых методов борьбы с коррозией, принятых в этой отрасли промышленности.

78025. Исследование коррозии нержавеющей стали твердыми остатками, образующимися при сгорании нефти, в горелках небольших размеров. Американи, Траутман (Small-scale burner tests to investigate oil-ash corrosion. Amero R. C., Rossini A. G., Trautman C. E. Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs., 1958, № GTP-19, 26 стр., ill.) (англ.)

Научено коррозионное воздействие на нержавеющие стали 25-20 при 790° твердого остатка, образующегося при сгорании топлива, содержащего 0,015—0,020% V, с целью определения наиболее эффективной добавки к нефти, снижающей коррозионный эффект. Наиболее эффективными оказались добавки, содержащие одно или несколько соединений следующих элементов: Mg, Mn, K, Na, редкоземельные элементы, Sr, Th, P, W, Ni, Sn и Zn. Установлено, что снижение скорости коррозии не находится в прямой зависимости от кол-ва добавленного соединения. Первые кол-ва добавленного в-ва наиболее эффективны. Синтетич. морская вода и другие в-ва, содержащие соединения Na или K, усиливают коррозионное воздействие продуктов сгорания нефти, а также усиливают эффективность других присадок. Наиболее дешевой из эффективных добавок является измельченный тальк.

И. Левин
78026. Коррозия под действием воды высокой чистоты. — (Corrosion in high — purity water. —), Metal Ind., 1958, 92, № 17, 330, 333 (англ.)

Весьма чистая вода требуется в произ-ве реактивов, а также в ядерной энергетике. Вода высокой чистоты должна иметь электросопротивление 1—10 млн. ом·см. Баки для ее хранения должны иметь хорошие антикоррозионные покрытия (Ni толщиной 0,2 мм); в данной среде стоек также Al с присадкой 1—2% Mn; после 1—3-недельного контакта с дистиллятом или обессоленной водой на нем образуется прочная оксидная пленка. Образование пленки при этом ускоряется наличием в воде 1 мл/л NH_3 . В условиях ядерных установок спец. сплавы Al (0,5—2,0% Ni, 0,5% Fe, 0,2% Si, по 2% Ni и Cu) стойки до 300°.

А. Мамет
78027. Влияние химического состава стали на коррозию котлов для переработки сульфатной целлюлозы. Руалль (The effect of steel quality on sulphate digester corrosion. Roald Bernt), Norsk skogind., 1957, 11, № 11, 446—450 (англ.; рез. норв.)

В условиях переработки сульфатной целлюлозы испытывались образцы 20 марок сталей различного хим. состава. Испытания проводились как на участках, где образуется накипь CaCO_3 , так и на участках, где накипи не образуется. Подтверждено, что с повышением содержания Si в стали скорость (СК) ее коррозии увеличивается. Иногда в сталях с низким содержанием Si наблюдается необычно малая СК. Это, по-видимому, объясняется высоким содержанием в стали N_2 , а не O_2 . Остальные элементы, входящие в состав стали, особенно C, Al и Mn, не оказывают большого влияния на СК стали в условиях переработки сульфатной целлюлозы. Образование на стенках котлов защитного слоя из CaCO_3 не связано с хим. составом стали.

И. Левин
78028. Коррозия дымовыми газами. Хансен (Nogle erfaringer fra røg- og røgtaeringsundersøgelser. Hansen Knud), Varme, 1958, 23, № 2, 24—25 (датск.)
Изучалось воздействие дыма на скорость коррозии котлов и в качестве добавки, предохраняющей разложение последних, предложено вводить в топливо доломит, с помощью которого удастся снизить растворимость Fe с 1,7 до 0,0%, содержание свободной H_2SO_4 с 15,7 до 0,0% и т. п. Рассмотрен также вопрос разрушения дымовых труб.

М. Голомбик
78029. Проблема коррозии на целлюлозных заводах и бумажных фабриках — современное состояние. Роберте (Corrosion problems in pulp and paper mills — present day answers. Roberts D. F.), South Pulp and Paper Manufacturer, 1958, 21, № 2, 84, 86—87, 126 (англ.)

Рассмотрены методы защиты от коррозии (K) зданий и оборудования различных цехов целлюлозно-бумажных за-дов в южных районах США. Отмечается, что применение покрытий на масляной основе удовле-

творительной защиты от K не дает, применяются более устойчивые материалы. Наиболее дешевым и устойчивым покрытием является виниловое, наносимое в несколько слоев, — оно надежно защищает оборудование от действия влаги и химикатов. Наряду с этим применяются покрытия из хлорированного каучука, эпоксисмол и некоторые другие синтетич. смолы. Возможна также защита металла от K металл. покрытиями (напр. Zn). В системе, подающей на 3-д свежую воду, применяется анодная защита. Поскольку решены еще не все вопросы защиты оборудования от K, продолжаются опытные работы по изысканию новых материалов для защиты. Приводятся общие сведения о защите от K в отдельных стадиях произ-ва.

А. Закощиков
78030. Коррозия отапливаемых нефтью котлов, вызванная наличием в ней соединений ванадия, натрия и серы. Елгерсма (Corrosie aan de rookgaszijde van met olie gestookte ketels door vanadium, natrium en zwavel. Jelgersma J. H. N.), Electro-techn., 1958, 36, № 3, 65—69 (гол.; рез. англ.)

Рассматривается высоко- и низкотемпературная коррозия отапливаемых нефтью котлов, в состав дымовых газов которой входят: S — в кол-ве до 3% и V, S, Na — в виде соединений: V_2O_5 0,0550%, SO_2 до 0,0450% и Na_2O до 0,0320% и др., а также методы, предотвращающие или снижающие этот процесс. Кроме того, описываются затруднения, вызываемые остатками сгорания горючего в котлах и влияние их на коррозию последних. Библ. 16 назв.

М. Голомбик
78031. Коррозионное повреждение труб пароперегревателей. Филиппс (An unusual corrosion failure in steam superheater tubes. Phillips Cecil, Jr.), Corrosion, 1958, 14, № 2, 17—18 (англ.)

На пароперегревательных трубах мощного парогенератора после 14 лет безаварийной работы обнаружены сквозные повреждения — результат образования глубоких удлиненных язвин на внутренней поверхности труб в местах их крепления. Причиной повреждений является периодич. действие высоких механич. напряжений, вызывавших местные повреждения защитной окисной пленки, при водяных обмылках наружной поверхности перегревателя с целью удаления отложений Na_2SO_4 . Защитные мероприятия — перемещение креплений и прекращение сжигания отходов нефтепереработки — причины образования отложений и необходимости обмылок.

А. Мамет
78032. Коррозия, вызываемая губной помадой и лаком для ногтей. Альбо (La corrosion dans le domaine des rouges à lèvres et des vernis à ongles. Albo R.), Parfums, cosmét., savons, 1957, № 142, 42—46 (франц.)

Рассматриваются коррозионная стойкость стали, Al, Cu и ее сплавов в условиях изготовления губной помады и лака для ногтей, а также при хранении упакованных продуктов. Приводятся рекомендации по защите от коррозии.

Ф. Стоманская
78033. Коррозия при производстве кремов и эмульсий. Альбо (La corrosion dans le domaine des crèmes, laits, émulsions. Albo R.), Parfums, cosmét., savons, 1957, № 142, 41—42 (франц.)

Указывается, что наилучшим конструкционным материалом для изготовления оборудования и емкостей в произ-ве кремов и жидких или тестообразных эмульсий является нержавеющая сталь; Cu и Fe вызывают изменение окраски и ухудшают качество продуктов. Al и оцинкованное Fe не рекомендуются в качестве материала при соприкосновении с горячими жирными продуктами, содержащими стеариновую к-ту, так как при этом образуются вредные металл. соли, ухудшающие стабильность продукта и изменяющие его окраску. Наилучшим материалом для хранения жид-

ких эмульсий, туалетных вод и др. косметич. продуктов является стекло или пластмасса. Различные тестообразные продукты — кремы — хранятся в металлич. тубах. При этом глицерин и др. многоатомные спирты, содержащиеся в кремах, разрушают металл туб. Кремы, содержащие ZnO , разрушают Al тубы, вследствие чего рекомендуется защита Al лаками. Наилучшим металлом для расфасовки кремов является Sn .

Я. Матлис

78034. Фенольная коррозия свинцового кабеля в свете новых положений. Баум (Die «Phenolkorrosion» von Bleikabeln im Lichte neuer Erkenntnisse und Theorien. Baum F.), Bull. Schweiz. elektrotechn. Vereins, 1958, 49, № 2, 51—52 (нем.; рез. франц.)

Отмечается, что несмотря на то, что фенол не является прямой причиной коррозии свинца, правилами ошибочно было ограничено содержание фенола в пропитке кабельной обмотки Pb в 0,002%. Попытки воспроизвести фенольную коррозию в лабор. условиях неизменно терпели неудачу, поэтому требование об ограничении содержания фенола в обмотке кабеля было отменено. Однако до сих пор не установлены действительные причины «фенольной» коррозии Pb . Один из авторов приписывает коррозии действие CH_3COOH , образующейся при бактериологич. разложении материала джутовой обёртки в почвенных условиях. До сих пор, однако, остается неясным, почему иногда из 2 кабелей, проложенных рядом, один подвергается фенольной коррозии, а другой нет. Во всяком случае в настоящее время считают, что термин «фенольная коррозия» является неправильным.

В. А. Притула

78035. Износ рабочих цилиндров в моторах внутреннего сгорания. Банерджи, Лахри (Cylinder liner wear in internal combustion engine. Banerjee T., Lahiri A. K.), East. Metals Rev., 1958, 11, № 4, 267—268 (англ.)

Рассматриваются 4 причины износа рабочих цилиндров в моторах внутреннего сгорания: механич. воздействие пыли, коррозия, вызываемая продуктами сгорания топлива, пригорание поршневых колец и разрушение верхней части цилиндра, которое начинается с образования очень мелких углублений, кол-во и размеры которых со временем увеличиваются. В продуктах сгорания самым вредным с коррозионной точки зрения является SO_2 . Наиболее эффективный метод борьбы с коррозией — добавка к топливу органич. солей щел. и щел.-зем. металлов.

И. Левин

78036. Экономические положения при борьбе с коррозией при добыче нефти и природного газа. Бьюкан (Wirtschaftliche Gesichtspunkte der Korrosionsbekämpfung bei der Erdöl- und Erdgasgewinnung. Buchan R. C.), Erdoel-Z. Bohr- und Fördertechn., 1958, 74, № 2, 43—47 (нем.)

Рассматривается вопрос экономич. целесообразности борьбы с коррозией оборудования, применяемого при добыче нефти и природного газа. Указаны основные участки, в которых наблюдается коррозия. Обсуждены различные способы борьбы с коррозией.

М. Кристаль

78037. Коррозионная стойкость циркония. I. Кокс (The corrosion resistant properties of zirconium. I. Cox F. G.), Corros. Prevent. and Control, 1958, 5, № 4, 39—42 (англ.)

Приводятся таблица коррозионной стойкости (KC) Zr в р-рах к-т: HF , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , H_2CrO_4 , $HCOOH$, CH_3COOH , а также в лимонной к-те. Отмечается вредное влияние ионов Fe^{3+} в р-рах HCl , а также S в Zr на KC последнего. Кроме того, приводятся данные по KC Zr в р-рах $FeCl_3$, $HgCl_2$, $CuCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $BaCl_2$, $ZnCl_4$, $MnCl_2$, $NiCl_2$, $FeCl_3$ — 10%, $NaCl$, $NaCl$, а также CCl_4 , C_2H_5OH , CH_3OH , $CH_2ClCOOH$,

C_6H_5OH в Cl_2 , насыщ. H_2O и H_2O , насыщ. Cl_2 , а также в H_2O при высоких т-рах и давлениях. Особенно подробно рассматривается KC Zr в H_2O при высоких т-рах, что представляет интерес при применении его в качестве конструкционного материала для атомных реакторов. На первой стадии коррозии образуется тонкая защитная пленка, цвет которой меняется от бежалости до черного; во второй стадии продукты коррозии белого цвета. Очень вредное влияние оказывают S и N в металле. Содержание S снижает путем нагрева металла в дуге. С азотом борются добавкой Zr легирующих компонентов. Циркониевый сплав циркалой-2, содержащий 1,5% Sn , 0,12% Fe , 0,09% Cr и 0,05% Ni , успешно применен в подводной лодке США с атомным двигателем. В случае применения Zr в атомных реакторах необходимо очищать его от NI .

И. Левин

78038. Магниево-алюминиевые сплавы. Условия коррозии и обработка поверхности. Эстбю (Magnesiumlegierungen. Korrosionsegenskaper og overflatebehandling. Østby J. H. S. B.), Tekn. ukebl., 1958, 105, № 18, 415—422 (норв.)

Описаны известные типы сплавов на Mg -основе, влияние отдельных факторов на их коррозионную стойкость, свойства этих сплавов, условия коррозии в различных агрессивных средах (водн. р-рах, газах и др.) и практич. применение их в качестве протекторов и защитных поверхностных покрытий. Библиография 20 назв.

М. Голомбик

78039. Хромо-алюминиевые стали. Свойства и применение. Херцог (Les aciers au chrome aluminium. Propriétés et applications. Herzog E.), Corros. et anticorros., 1958, 6, № 4, 117—126 (франц.)

Приводятся данные по изучению скорости коррозии (K) в морской воде низко и среднелегированных сталей состава (в %): I — 0,5 Cu , 0,06 C ; II — 3,7 Cr , 4,3 Al , 0,37 C ; III — 2,3 Cr , 1,1 Al , 0,12 C . Наиболее стойкой оказалась сталь II. Исследованиями по установлению влияния поверхностной обработки на K сталей $Cr + Al$ показано: 1) при наличии окисной пленки K этих сталей такая же, как нелегированных, так как наличие FeO ускоряет анодную р-цию; 2) наименьшая скорость K достигается при обработке поверхности, способствующей образованию окисной пленки, напр. декапирование в HNO_3 с последующей обработкой в хромовой к-те или кипящем р-ре хроматов; 3) при защите одним слоем гудрона потеря веса стали с 3,7% Cr и 1,3% Al после 1402 суток погружения в морскую воду, составляет 228 $г/м^2$ (0,03 $мм/г$) и наибольший глубинный показатель — 0,5 $мм$, скорость K нелегированных сталей в этих условиях 1122 $г/м^2$ (0,15 $мм/г$) и наибольшая глубина 1,78 $мм$; 4) образующиеся на $Cr-Al$ -сталях продукты K обладают большим сцеплением с поверхностью металла, чем в случае нелегированных сталей; 5) возникновение точечной K , напр. на 5% Cr стали, обусловлено работой местных гальванич. элементов между поверхностью покрытой и поверхностно не покрытой окисной пленкой. Исследованиями по влиянию регулирования на механич. свойства стали установлено: 1) точка Ac_3 для Cr и $Cr-Mo$ сталей находится между 800 и 850°, переход $\alpha \rightarrow \gamma$ Ac_1 и Ac_3 происходит в интервале т-р 50—75°, а для $Cr-Mo-Al$ сталей $\sim 200^\circ$; 2) снятие дилатометрич. кривых выявляет, что при наличии Al в сталях переход $Ac_1 - Ac_3$ сдвигается с 850 до 1000°. Кроме того, при наличии Al происходит дублирование точки Ar (охлаждение): Ar перлит и Ar'' — бемит; 3) наличие Al сокращает индукционный период, ускоряет распад аустенита; 4) при установлении зависимости твердости и пластичности от структуры сталей установлено, что структура $Cr-Mo-Al$ после отжига при 760°, феррит и карбиды, после нормализации с медленным охлаждением

3) 2,5—25 μ — для одновременной защиты от коррозии и износа (обмотки потенциометров, контакты радиокоммуникаций, телефонии и др.). Отмечено хорошее сцепление родиевых покрытий (РП) при толщинах 25—50 μ . Вследствие наличия внутренних напряжений в осадке пористость увеличивается с толщиной РП. Предельная толщина РП, при которой осадки становятся пористыми, тем выше, чем мягче основной металл (для Au — 20 μ ; Ag — 10 μ ; Pd — 2,5 μ). С повышением т-ры и снижением плотности тока уменьшается предельная толщина, при которой осадки становятся пористыми. Твердость РП достигает 950 (по Викерсу).

А. Рейхштадт

78047. Изучение коррозии в случае никель-хромовых покрытий. Браун, Уэйнберг, Клаусс (Corrosion studies with nickelchromium plate. Brown H., Weinberg M., Claus R. J.), Plating, 1958, 45, № 2, 144—150 (англ.)

Изучены факторы, влияющие на коррозионное поведение в промышленной атмосфере Детройта Ni-Cr и Cu-Ni-Cr-покрытий, в частности, исследовано влияние на коррозию пористости и внутренних напряжений в блестящих осадках Cr (толщина Cr-покрытий, т-ра и состав электролита при хромировании, структура Ni-покрытий). Лучшей коррозионной стойкостью обладают Cr-покрытия по мелкокристаллич. Ni в случае блестящего Ni, полученного при соотношении в электролите $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4 = 150 : 1$ или $200 : 1$, при 55° и толщине Cr, по крайней мере, 0,76 μ или 1,27—2,03 μ . В случае матового Ni со столбчатой структурой толщина и структура Cr-покрытий не имеют такого большого значения, как в случае блестящего мелкокристаллич. Ni.

З. Соловьева

78048. Атмосферные коррозионные испытания различных типов электролитического никеля. Эдварде (Atmospheric exposure tests of different types of electrodeposited nickel. Edwards J.), Prod. Finish., 1958, 11, № 3, 58—66 (англ.)

Изучено коррозионное поведение различных осадков электролитич. Ni, покрытых тонким Cr-слоем. Ni осаждался на сталь в виде матовых осадков из серноокисло-хлористых р-ров, блестящих из р-ров с органич. добавками и полублестящих. Установлено, что коррозионная стойкость в промышленных и приморских условиях Ni-покрытий (П) не зависит от добавок блескообразователей и добавок, сглаживающих и уменьшающих внутренние напряжения П при условии, что качество слоя Cr на всех осадках Ni одинаково. Условия осаждения Cr и толщина его оказывают существенное влияние на коррозионную стойкость Ni-П. Более толстые и свободные от трещин Cr-П уменьшают коррозию Ni-подслоя, независимо от типа электролитич. Ni. Поддержание нормальных условий электроосаждения Ni и отсутствие загрязнений в Ni-ванне способствует продлению службы Ni-П.

З. Соловьева

78049. Металлизация с помощью кислородно-ацетиленового пистолета. Ибер (Le rechargement par metallisation au pistolet oxycétylénique. Hubert R.), Prat. soudage, 1958, 12, № 5, 89—90 (франц.)

78050. Алитирование железа парами монохлорида алюминия. Семенович С. А., Смирнов А. В., Металловедение и обработка металлов, 1958, № 5, 48—51

При воздействии паров AlCl_3 на железо в течение 1 часа образуется жаростойкое покрытие. Твердость покрытия равна 1250 кг/мм^2 , если процесс алитирования вести при 950—1000°. Прочность сцепления покрытия с основным металлом объясняется образованием интерметаллич. соединения Fe_3Al . При т-ре процесса 1300° происходит оплавление образца и образуется менее твердый слой (550—660 кг/мм^2), являющийся

эвтектич. смесью фаз Fe_2Al_3 и FeAl_3 . При алитировании железа парами AlF_3 также образуется твердое соединение AlF_3 , хорошо сцепляющееся с железом, но в этом случае AlF_3 приходится удалять с поверхности образцов, а AlCl_3 улетучивается сам, так как т-ра возгонки AlCl_3 равна 200°.

М. Мельникова

78051. Коррозионные свойства искусственно полученных слоев «твердого цинка». Редекер (Das Korrosionsverhalten künstlich erzeugter Hartzinkschichten. Rädcker W.), Metalloberfläche, 1958, 12, № 4, 102—104 (нем.)

Рассматривается возможность повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий на Fe путем нагрева до т-ры $>530^\circ$. Получаемый при этом слой «твердого цинка» (ТЦ) имеет серо-матовый вид и содержит до 28% Fe. Кол-во Fe в ТЦ при нагреве возрастает во времени по параболич. кривой. Испытания показали, что покрытия из ТЦ имеют повышенную по сравнению с чистым Zn коррозионную стойкость, однако они легко отслаиваются при деформации образцов. Рекомендуется применять ТЦ как покрытие для Fe-конструкций, не подвергающихся деформации, и как грунтовый слой под окраску.

В. Кащеев

78052. Химическое никелирование. Орловский (Le nickelage chimique. Orłowski R.), Usine nouvelle, 1958, 14, № 21, 101 (франц.)

78053. О коррозии железобетонного резервуара для хранения сульфокислот фенола. Адоньи, Себеньи (Pakura tárolására használt vasbeton tartály korróziójáról. Adonyi Zoltán, Szébenyi Imre), Épitőanyag, 1958, 10, № 1—2, 54—55 (венг.)

78054. Антикоррозионные покрытия емкостей и грунта. Геньер (Les revêtements des cuves et sols résistants à la corrosion. Gaignaire M.), Papiers, cosmét., savons, 1957, № 142, 71—75 (франц.)
Футеровка кислотостойким кирпичом применяется в комбинации с непроницаемым подслоем, в качестве которого могут быть использованы пластмассы, смалец и битумы. При наличии HF (к-та) или очень сильных оснований применяются угольные плитки. Цементы применяются силикатные, на основе синтетич. смол или серы. Приведены данные по стойкости цементов в различных агрессивных средах. Приводятся также данные по устройству стоков для агрессивных р-ров, расчеты толщины покрытия и т. д.

Т. Фабрикант

78055. Ленты из пластических масс. Сигул (Plastic — tapes. Segool Howard D.), Oil in Canada, 1958, 10, № 21, 80, 82 (англ.)

Приводятся данные о технологии изготовления и областях применения лент из пластич. масс (поливинилхлорида и полиэтилена), наносимых на поверхность методом обмотки и закрепляемых при помощи клеев.

Т. Фабрикант

78056. Применение обмоток из пластмасс для защиты газопроводов. Майли (Application of plastic tape to natural gas pipeline. Miley Norris E.), Corros. Technol., 1958, 5, № 3, 85—86 (англ.)

Описание применения ленты (Л) из пластмасс для защиты от коррозии линии газопровода в Мичигане. В качестве обмотки была взята полиэтиленовая пленка толщиной 0,2 мм, на которую наносили слой клеящего в-ва толщиной 0,1 мм. Ширина ленты была 38 см, а длина одного рулона 240 м. В ответственных участках газопровода применялась более толстая Л общей толщиной вместе с клеящим в 0,5 мм. Поверх полиэтиленовой Л при изоляции труб накладывалась небетонная Л, усиленная стеклотканью. В скальных грунтах применялись спец. щиты. Нанесение Л в трубы производилось оберточной машиной без предварительной грунтовки. После укладки линия получила катодную защиту от выпрямителя. При этом

способе защиты имел место уменьшенный расход тона в связи с меньшим числом переходов с неизолированными обсадными трубами. Максим. скорость укладки трубопровода за недельный срок была 27 км.

В. Притула

78057. Защита емкостей, трубопроводов и насосов покрытиями из неопрена. Керсон (The protection of vessels, pipe lines and pumps with «Neoprene» coatings. Curson G. A.), Corros. Technol., 1958, 5, № 4, 115 (англ.)

Неопрен не разрушается в условиях воздействия химических, повышенной т-ры и сильных истирающих усилий. Очень большую роль играет характер подготовки поверхности. Праймер следует наносить непосредственно после очистки. Покрытие неопреном рекомендуется производить кистью на следующий день после дробеструйной очистки и нанесения праймера. Кисть должна быть узкая с длинной щетиной и хорошо смочена. Материал наносится малыми участками в одном направлении. Толщина слоев: 1-го — 0,07 мм; 2-го — 0,18 мм; 3-го — 0,38 мм. Нанесение распылением может производиться разб. или конц. р-рами. Для увеличения стойкости покрытия к сдвигу и абразивным воздействиям неопреновые пленки можно армировать стеклянным волокном. После отверждения покрытия производится проверка равномерности толщины и непроницаемости пленки низковольтным детектором.

Т. Фабрикант

78058. Применение каменноугольносмоляных покрытий для борьбы с подземной коррозией. Кириан (Use of coal tar coatings for underground corrosion mitigation. Kiernan F. J.), Pipe Line News, 1957, 29, № 12, 58, 60, 62, 64—67 (англ.)

США несет ежегодные убытки от коррозии трубопроводов, которые оцениваются в 600 млн. долл. На 83% подземных трубопроводов, протяженностью в 1,61 млн. км, применялось покрытие каменноугольносмоляного типа различных марок. Наиболее старым типом покрытия из каменноугольносмоляной эмали является стабилизированное пековое покрытие. Оно состоит из каменноугольной смолы требуемого качества, отогнанной до нужной т-ры размягчения, и из минер. наполнителя. Т-ра его размягчения 82,2—93,3°. Покрытие подвержено растрескиванию и отслаиванию при т-рах ниже —1,1°. В то же время на вертикальных поверхностях это покрытие стекает при 49°. Другое покрытие горячего наложения изготавливается при добавлении пластификатора. Его т-ра размягч. на 11—22° выше, чем у рассмотренного типа. Пределы применения этой эмали от —29° до +71—82°. Эта эмаль может применяться и в зимнее время. Третий тип эмали называется полупластифицированной и она предназначена для стационарного наложения. Пределы т-ры ее применения от —18° до 60°. Четвертый тип эмали предназначен для применения на подогреваемых линиях. Ее пределы применения 4,5—93,3°. Пятый тип эмали предназначен для нанесения на днища резервуаров. Основой этой эмали служит каменноугольный пек с т-рой размягч. 71—77°. Для каждого из перечисленных типов горячих эмалей применяется каменноугольносмоляной праймер холодного наложения. Покрытия холодного наложения, состоящие только из пека и р-рителя, не являются стойкими в подземных условиях. Однако в смеси с синтетич. смолами они применяются с успехом при толщине в 0,5—0,65 мм. Их качество заметно улучшается при упрочнении их стеклянкой обмоткой.

В. Притула

78059. Эксплуатация покрытия на основе эпоксидных смол в морских условиях. Мак-Дугалл (Performance of epoxy resin coatings in marine environments. MacDougall F. A.), Corrosion, 1958, 14, № 3, 93—94, 96, 98 (англ.)

Наиболее эффективными для морских условий являются покрытия (П) на основе эпоксидных эфиров. Эти П образуют твердую и стойкую пленку, применяются для окраски баков-хранилищ, расположенных вблизи моря. Четырехслойные П толщиной 0,15 мм показали хорошее состояние после 10 месяцев эксплуатации. П на основе эпоксидных смол, отверждаемых с добавкой аминов, образуют твердую, прочную пленку, высыхающую на воздухе в течение 2—6 час., хотя для достижения полной хим. стойкости требуется 7 суток. П противостоят ударным воздействиям, применяются для защиты от коррозии грузовых судов, барж, платформ и другого морского оборудования. Эпоксидные смолы наносятся в виде тонких пленок и мастик. При применении этих П на оцинкованной поверхности предварительно наносится слой спец. праймера. В качестве праймера успешно применяется амино-эпоксидная смесь с цинковой пылью. П на основе амино-эпоксидных смол обладают достаточной стойкостью к известковому илу, углеводородам и воде. П внутренней поверхности танкеров по перевозке пла через 18 месяцев эксплуатации показали хорошее состояние, хотя и обесцветились. Эпоксидные смолы с добавлением каменноугольной смолы обладают большей прочностью и стойкостью к абразивным воздействиям. П на основе эпоксидных смол с полиамидными обладают хорошей стойкостью к к-там, щелочам, р-рителям и другим углеводородам.

Т. Фабрикант
78060. Защита от коррозии подземных кабелей обмотками из искусственных смол. Михлер (Oberflächen- und Korrosionsschutz an Erdkabelststellen durch Kunststoffbandagen. Michler E.), Fernmelde-Praxis, 1958, 35, № 7, 245—248 (нем.)

Сообщение об успешном применении обмоток (О) из искусств. смол для защиты от коррозии подземных кабелей, особенно стыковых соединений. Лента из пластмассы «Coroplast», предварительно намазанная клеем на основе поливинилхлорида или полиэтилена, обертывается вокруг кабеля в 2 слоя. Изготовленная О очень устойчива против блуждающих токов, непроницаема и не теряет эластичности при низких т-рах. Изготовление О занимает 20 мин., в то время как при методе битумирования требуется 1 час. Испытания качества О после 9 месяцев пребывания их под землей показали отсутствие изменений поверхности оболочки кабеля.

В. Кащеев

78061. Подбор минерального наполнителя из местного сырья для битумного антикоррозионного покрытия. Богословская Т. М., Дризо Е. А., Беньковский В. Г., Тр. Ин-та нефти. АН КазССР, 1958, 2, 84—92

При замене в битумных мастиках (М) каолина, применяемого в качестве наполнителя, на ракушечник, мел и известняк, основные свойства М: гидрофильность, растворимость в воде, вязкость изменяются в пределах технич. требований, представляемых к данным М, причем по некоторым показателям М, напр. с ракушечником, превосходят М с каолином. По сравнению с чистыми битумами, М имеют большую растворимость в воде, причем природа наполнителей не влияет на растворимость.

Т. Фабрикант

78062. Футеровка титаном теплообменников на нефтеперерабатывающих заводах. Исии, Оцука, Эноки, Огасавара, Косаки, Кондо, Судзуки, Есэцу гаккайси, J. Japan Weld. Soc., 1956, 25, № 3, 164 (японск.)

78063. Защита воздушных электрических проводов от коррозии. Эри (The protection of overhead electricity conductors. Airey J. A.), Corros. Prevent. and Control, 1958, 5, № 4, 44—45 (англ.)

Для защиты воздушных электрич. проводов от коррозии рекомендуется материал Шелл Энзис 356, удо-

влетворяющий следующим требованиям: легкость расплавления материала для нанесения его в качестве покрытия, сохранение исходного состояния по охлаждению, вне зависимости от скорости охлаждения, хорошее сцепление с металлом, сохранение пластич. свойств после длительного пребывания на солнце, полная защита от коррозии, достаточно высокая т-ра размягчения, чтобы противостоять максим. т-рам в условиях воздействия солнечных лучей. Материал уже нашел применение для защиты от коррозии Al-проводов.

И. Левин

78064. Исследование поведения алюминия, защищенного лакокрасочными покрытиями в морской атмосфере. Луфт (Ricerche sulla verniciatura dell'alluminio in ambiente marino. Luft G.), Alluminio, 1958, 27, № 3, 107—118 (итал.; рез. англ., нем., франц., русск.)

В результате коррозионных испытаний лакокрасочных покрытий, нанесенных разными способами на Al-конструкции, применяющиеся в судостроении, выявилось преимущество технологии нанесения покрытия на предварительно фосфатированную поверхность с применением грунта на основе поливинила, содержащего $ZnCrO_4$. Разработан метод ускоренного испытания качества покрытия.

В. Левинсон

78065. Грунтовки, богатые цинком. Аудиковский (Zinkreiche Grundierungen. Audykowski T.), Chem. Rundschau, 1958, 11, № 5, 109—111 (нем.)

Рассмотрен механизм защитного действия грунтовок, богатых цинком (ГБЦ), и приведены результаты исследования технологич. свойств, водонепроницаемости и защитных свойств 14 связующих и 2 сортов цинковой пыли (ЦП). Установлено, что лучшими свойствами обладает покрытие, в состав которого входит мелкоизмельченная ЦП (2 μ). В условиях воздействия воды хорошей стойкостью обладает покрытие с ЦП, в котором связующее состоит из комбинации смешанного полимеризата винилхлоридацетата со свободными гидроксильными и карбоксильными группами. При испытании этого покрытия в течение 1 года в проточной воде не было отмечено ни образования пузырей, ни ржавчины. Отмечаются интересные качества композиции, состоящей из смеси р-ров фосфатов и ЦП. Это покрытие очень хорошо защищает от коррозии. Двухлетние испытания ГБЦ, нанесенных на сталь, подвергнутую предварительно пескоструйной обработке, показали, что хорошая защита в течение этого времени осуществляется даже при однослойном покрытии. Указывается, что ГБЦ может эффективно применяться для защиты от подземной коррозии конструкций и трубопроводов.

М. Кристаль

78066. Коррозионная стойкость дерева. Грей (The corrosion resistance of timber. Gray V. R.), Civil Engng and Public Works Rev., 1958, 53, № 622, 423—426 (англ.)

Отмечается, что дерево подвержено коррозии (К), подобно металлам, а также специфич. форме К. — биологич. Дерево хорошо сопротивляется внешним атмосферным воздействиям, в частности атмосфере, загрязненной парами к-т. Конструкции из слоистого склеенного дерева особенно стойки к действию водяного пара. Наилучшим клеем в этих случаях является резорциновый. Дерево пригодно для изготовления емкостей для к-т и солей, вызывающих К стали и бетона. При конц-ии минер. неокисляющих к-т до 25% и органич. до 60% при комнатной т-ре разрушение дерева идет очень медленно. Окисляющие к-ты быстро разрушают его. Некоторые другие аппараты хим. произ-ва, напр. рамы для фильтр-прессов, мешалки, также могут изготавливаться из дерева, особенно из сортов, стойких к горячей к-те. Дерево также часто

применяется для емкостей в пищевой про-сти, где нежелательно загрязнение продуктами К. В деревянных емкостях могут храниться р-ры солей, спирты, углеводороды. Пропитка дерева парафином, воском или креозотом, покрытия битумом, хлорированным каучуком, красками на основе фенольных или фурурольных смол увеличивают стойкость дерева к агрессивным средам. Щелочи, даже слабые, разрушают дерево более интенсивно, чем к-ты. Дерево может разрушаться также от действия различных грибов. Некоторые породы дерева разрушаются также от действия соединений железа.

Т. Фабрикант

78067. Сравнительные исследования замедления коррозии стали органическими соединениями в водных растворах. Функе, Хаман (Vergleichende Untersuchungen über die korrosionshemmende Wirkung organischer Verbindungen in wässriger Lösung. Funke W., Hamann K.), Werkstoffe und Korrosion, 1958, 9, № 4, 202—216 (нем.; рез. англ., франц.)

Приводятся данные по эффективности применения ряда замедлителей коррозии (ЗК) и других органич. соединений в несодержащих к-ты водн. р-рах. Определение проводилось по потере веса стальных образцов при отсутствии и наличии ЗК. Установлено: 1) в указанных условиях ЗК, содержащие сернистые соединения (тиомочевина, тиодигликоль, маркаптобензотиазол, N,N'-ди-о-толиттиомочевина, 2-фенилтретон и др.), ацетилпроизводные (пропаргилалкоголь, 1-этилциклогексанол, диметилэтилкарбинол) и очень слабощел. азотистые соединения (хинолин, уротропин, мочевины) не понижают скорости коррозии (К). 2) Защитное действие низкомолекулярных, легко растворимых сильно щел. аминов обусловлено повышением pH среды до 9,5—10. Такой же эффект получается при подщелачивании среды NaOH. 3) Повышение К при введении в среду производных гидроксиламина обусловлено их восстановительным действием в присутствии кислорода воздуха. 4) Низкомолекулярные органич. к-ты не защищают металл, а вначале даже вызывают более или менее сильную К его. На соли этих к-т обладают тормозящим действием. Различное действие ряда анионов может зависеть также и от других факторов. В противоположность аминам, при недостатке которых имеет место местная К, в указанном случае К носит равномерный характер. Если содержащаяся в ЗК карбоксильная группа заменяется сложным эфиром, то практически теряется защитное действие ЗК. 5) Фенолы обладают свойствами ЗК, если они содержат некоторое кол-во фенолат (pH 7—8) и если их константа диссоциации выше 10⁻⁸. Исключением является о-нитрофенол, являющийся хорошим ЗК. 6) Нитрогруппа не обладает специфичным тормозящим действием и даже несколько увеличивает скорость К. Если же молекула ЗК, наряду с нитрогруппой, содержит и группу к-ты, то при определенных условиях действие ЗК повышается. 7) В случае нерастворимых в воде аминов с длинными цепями жирных к-т и других производных с полярными конечными группами, тормозящее действие ЗК в основном обусловлено их гидрофобным действием. 8) такие в-ва, как $NaNO_2$, $K_2Cr_2O_7$ или нитрат дициклогексилана действуют так же, как ЗК. Ф. Сломанская

78068. Влияние замедлителей коррозии на электрокапиллярную кривую. Гатос (Electrocapillary action of corrosion inhibitors. Gatos Harry C.), Nature, 1958, 181, № 4615, 1060—1061 (англ.)

Электрокапиллярные кривые (ЭК) Hg снимались с помощью капельного электрода в 1 н. H_2SO_4 , 1 н. HCl и в 0,1 н. р-ре KCl. Введение в исследованные среды аминов (пропиламина 5%, бутиламина 3,6% и амил-амина 3,8%) приводит к смещению максимума ЭК в сторону положительных значений, причем с возвра-

станием мол. веса в гомологич. ряду это смещение усиливается. Неорганич. замедлители коррозии (ЗК) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, Na_2PO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaNO_2 , Na_2SiO_3) смещают максимум в сторону отрицательных значений за счет понижения более положительной ветви кривой. Наблюдения показали катионный характер аминов и анионный характер неорганич. ЗК. Адсорбция (А) смеси ЗК носит специфич. характер: А одного (напр., хромата) исключает А остальных ЗК: сила А хромата больше силы А других ЗК. А. Шрейдер 78069. Подбор замедлителей коррозии для нефтяной промышленности. Лист (Über Korrosionsinhibitoren und ihre spezielle Anwendung. List Karl-Hermann), Erdöl und Kohle, 1958, 11, № 2, 86—88 (нем.).

Рассматривается механизм защиты замедлителями коррозии (ЗК). Отмечается, что физически (Ф) ЗК сцеплены с поверхностью с помощью адсорбционных связей или электростатич. притяжения. Их роль сводится к блокированию наиболее активных точек поверхности корродирующего металла. При этом, однако, препятствие возникает лишь для перехода через границу металл—р-р ионов металла, электроны способны переходить через этот пограничный слой беспрепятственно. При введении в коррозионную среду химических (Х) ЗК наступает полное покрытие всей поверхности, причем соединение ЗК с металлом сопровождается насыщением основных валентностей. Такого типа ЗК дают пленки толщиной 200 А и более. Применение ХЗК требует введения добавок со значительно более высокой конц-ней, чем для ФЗК. Для ФЗК в зависимости от свойств металла, ЗК и коррозионной среды возможно варьирование тормозящего эффекта от 0 до почти 100% величины. Действие ФЗК может заключаться в создании перенапряжений одной из ступеней коррозионно-электрохим. процесса, отрицательном катализе одной из последовательных р-ций, изменениях ЭДС системы в результате восстановления или окисления ЗК, вмешательстве в процесс коррозионного разрушения кристаллич. решеток металла. При прочих равных условиях Cu, Ni, Fe и Pt — металлы склонны к тормозящему действию, тогда как коррозию Ta, Pb, Sn и Hg почти нельзя затормозить ЗК. При подборе ЗК для конкретных условий следует стремиться, чтобы взятое в-во: 1) хорошо адсорбировалось в условиях эксплуатации; 2) имело бы достаточно большую молекулу для образования слоя с экранирующим действием; 3) притягивалось бы к поверхности металла также и электростатич. силами, 4) способно было бы быстро переноситься на поверхность металла; не разрушаться коррозионной средой, быть растворимым. В ряде случаев стремятся тормозить коррозию в-вом, имеющим длинноцепные молекулы; при этом с одного конца молекула такого ЗК должна иметь гидрофобные, а с другого — гидрофильные свойства. В нефтеперерабатывающей промышленности подбор ЗК производится для сред: 1) кислотных; 2) крепких почти нейтр. р-ров солей, насыщенных CO_2 и H_2S ; 3) водомасляных эмульсий, содержащих CO_2 , H_2S и кислотные примеси; 4) сырой нефти повышенной влажности. При подборе ЗК для сред 1 и 2 рекомендуется использование поляризационных кривых. Для среды 3 рекомендуется непосредственное коррозионное испытание. Надежная оценка эффективности ЗК для среды 4 — только полевые испытания.

А. Шрейдер

78070. О применении антинакипинов. Дуденков А., Молочн. пром-сть, 1958, № 4, 36—37

Описана применяемая на предприятиях молочной пром-сти внутрикотловая обработка воды смесями р-ров Na_2PO_4 , Na_2HPO_4 , NaOH и Na_2CO_3 . Даны прак-

тич. указания по осуществлению этой водообработки, продувке котлов и хим. контролю.

А. Мамет

78071. Методы удаления накипи. Мамулич (Pozupci za odstranjivanje kotlovskog kamena. Mamuzić Rastko I.) Zašt. mater., 1958, 6, № 2, 65—69 (сербо-хорв.; рец. франц.)

Описаны хим. методы удаления накипи с применением минер. к-т, солей, оснований и др. Указывается, что применение указанных методов требует принятия мер предосторожности для предотвращения коррозионного разрушения металла.

Я. Матлис

78072. Защитные масла, предотвращающие коррозию металлов от соприкосновения их с пальцами рук. Касима (Kashima Minoru), Абура кагаку, J. Japan Oil Shemists' Soc., 1957, 6, № 5, 251—259 (японск.)

Рассматриваются различные марки масел, предотвращающие коррозию, вызываемую соприкосновением металлов с пальцами рук. Дано описание и результаты опытов, проводившихся с этими маслами. Библ. 21 назв.

М. Гусев

78073. Катодная защита. Питман (Electric cathodic protection. Pitman Edwin P.), Electr. Constr. and Mainten., 1957, 56, № 8, 94—97 (англ.)

Изучение скорости коррозии свайных пристаней, проводившиеся в течение многих лет Управлением Нью-Йоркского порта, показало, что существующие конструкции за 7 лет потеряли 35% толщины металла. В случае принятия мер защиты скорость коррозии может быть уменьшена на 70%. В настоящее время все новые сооружения порта получают катодную защиту. В основном применяются системы с наложенным током, как более гибкие. Все системы защиты снабжаются сигнальной аварийной системой. Критерием достаточной защиты является потенциал —0,8 в по хлорсеребряному электроду. От применения медносульфатного электрода отказались из-за быстрого загрязнения его рабочего р-ра хлор-ионами. Все сваи перед забивкой очищались и получали каменноугольно-смоляное покрытие. Одной из первых была защищена пристань длиной 500 м, стоящая на 232 устоях. Каждый устой состоял из 4 вертикальных свай и 1 диагональной. Система катодной защиты применяла графитовые аноды диам. 10 см и длиной 200 см. Расход тока определялся из расчета 54 ма/м² поверхности стали в воде и 11 ма/м² поверхности стали в иле. Для питания системы защиты было установлено 7 выпрямителей. Работа каждого отдельного выпрямителя контролировалась сигнальной системой, связанной с центральным постом управления. Через 3 года испытания было установлено, что применение только окраски давало 19,3% защиты, применение одной катодной защиты обеспечивало 43,1% защиты, а применение окраски совместно с катодной защитой дали защиту на 70%.

В. Притула

78074. Катодная реакция при коррозии стали в почве. Моум, Русенквист, Тибергин (Katodisk reaksjon ved korrosjon av stål i jord. Moum Johan, Rosenqvist I. Th., Tiberghien Pierre-Yves), Tekn. ukebl., 1958, 105, № 18, 400—402 (норв.)

Изучение механизма катодной деполяризации стального электрода, погруженного в суспензию глины, которая в процессе р-ции адсорбировала 3-валентное Fe, в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, показало, что в водн. среде с pH 4—8 последний проявляет более повышенную деполаризующую способность, нежели свежесаждаемый гидрат окиси в отсутствие или в атмосфере O_2 . Известно, что р-ция между газообразным H_2 и Fe^{3+} идет чрезвычайным медленно, но если последний адсорбирован глиной, то она, как показали опытные данные, протекает с относительно большой скоростью даже

при комнатной т-ре. Последнее еще раз подтверждает роль Fe^{2+} в качестве деполяризатора стального электрода

78075. Наиболее легкий способ катодной защиты распределительной системы газопроводов в Рио Гранде. Эмери (How Rio Grande Valley gas gets cathodic protection the easy way. Emery John), Gas Age, 1958, 121, № 4, 15, 55 (англ.)

Описана система газопровода в Рио Гранде. С целью защиты от коррозии трубы покрывались каменно-угольно-смоляной эмалью с оберткой. Естественный потенциал системы был от $-0,65$ и до $-0,69$ в. Для защиты системы было установлено 5 Mg-анодов весом по 14,5 кг. Этим был достигнут общий защитный потенциал в среднем $-1,2$ в с отклонениями в пределах 0,11 в. Миним. защитным потенциалом считался $-0,85$ в. Стоимость защиты составила 0,33% от стоимости всего сооружения.

78076. Катодная защита газопроводов. Канфилд (Cathodic protection of gas pipelines. Canfield T. L.), Gas Age, 1958, 121, № 5, 43, 46, 47, 62 (англ.)

Обзор по вопросам коррозии подземных трубопроводов и борьба с ней.

78077. Подземная коррозия и катодная защита газопроводов. Джеррард (Underground corrosion and cathodic protection of gas pipelines. Gerrard J. S.), Gas World, 1958, 147, № 3836, 388—390, 392 (англ.)

Описание электрохим. коррозии (K) подземных сооружений, включая явления K, вызываемые блуждающими токами и бактериями. Подробно рассмотрены методы борьбы с подземной K. Отмечается что приятный критерий защиты потенциал $-0,85$ в по медносульфатному электроду при наличии в почве сульфатвосстанавливающих бактерий должен быть доведен до $-0,95$ в. Приводится методика определения коррозионной активности почвы по ее сопротивлению и по значению окислительно-восстановительного потенциала. Указывается на возможность опасного влияния катодной защиты на соседние подземные сооружения, причем критерием опасного влияния считается сдвиг потенциалов соседних сооружений на 20 мв в положительную сторону. Указывается, что в качестве защитных покрытий наиболее широко применяются горячие битумные эмали. Другим типом качественного покрытия являются бетонные, толщиной 40 мм и больше. В настоящее время еще находят себе применение покрытия типа смазок. Увеличивается применение полихлорвиниловых и неопреновых покрытий.

78078. Защита от коррозии сети магистральных трубопроводов акционерного общества Рургаз. Бекман (Korrosionsschutz im Fernleitungsnetz der Ruhrgas AG. Baeckmann Walter von), Gas und Wasserfach, 1958, 99, № 7, 153—162 (нем.)

Общество Рургаз осуществляет катодную защиту (K3) 100 км своих новых линий и 85 км старых линий; примерно 60 км трубопроводов имеет электродренажную защиту. Приводятся кривые для определения необходимого защитного тока K3 при различном состоянии защитного покрытия и различном уд. сопротивлении почвы. Приводится график с подробными данными о K3 наложенным током нового трубопровода длиной >24 км. с указанием мест установки станций, параметров защитного тока, графика потенциалов вдоль линии и др. Рассматривается вопрос о проектировании и выполнении анодного заземления. Приводятся ф-лы для экономич. расчета установки заземлителей, расчета переходного сопротивления и расчета срока работы графитовых и стальных заземлителей. При большом потреблении тока предпочтительнее горизонтальные заземления, а при небольших потреблении тока — вертикальные. Рассматривается вопрос

о влиянии K3 на соседние сооружения и указываются способы устранения такого неблагоприятного влияния. Критерием опасного влияния является сдвиг первоначального потенциала на 0,1 в в положительную сторону.

78079. Методы измерения проводимости покрытий на подземных и подводных трубопроводах. Доклад комитета по стандартизации T-2D. (Methods for measuring leakage conductance of coating on buried or submerged pipe lines.—), Corrosion, 1957, 13, № 12, 37—39 (англ.)

Отмечается, что при измерении проводимости защитных покрытий на трубопроводах наблюдаются слишком большие колебания показателей. Другой трудностью является необходимость выполнения измерений не в лабор. условиях, а в полевых. Проводимость покрытия зависит от физ. характеристики и состояния покрытия, проводимости окружающей почвы и переходного сопротивления труба — почва. Единицей проводимости предлагается микросименс на фут длины трубы, т. е. $ом^{-1} \cdot м^{-1}$ или микросименс на кв. фут поверхности, т. е. $ом^{-1} \cdot м^{-2}$. Указывается, что основным методом измерения проводимости является расчет ее по измеренным значениям величин тока и разности потенциалов, определяемым при выключенном и включенном токе, подаваемом от удаленного заземления. Предлагается и другой метод, основанный на расчете по ф-ле, выведенной на основании теории затухания. Приводится ф-ла для определения миним. расстояния до заземления при измерениях на короткой линии и при расположении неполяризующегося электрода над трубой и на удаленном расстоянии. Для определения среднего значения изменения потенциала вдоль линии применяется различная методика в зависимости от отношения потенциала в точке дренажа к потенциалу в конце линии. Если это отношение $<1,6$, то берется среднее арифметич., если же $>1,6$, то должен быть применен поправочный коэф. таблица значений которого приводится для различных величин указанного отношения.

78080. Коррозия сварных швов на судах вследствие наложения тока. Туме-Юханнесен (Taering på sveisesømmer på skip på grunn av lekkstrøm. Thome-Johannessen Ole), Tekn. ukebl., 1958, 105, № 18, 395—399 (норв.)

Рассмотрены отдельные случаи коррозии корпуса судна, танкера и других в морской воде в местах соединений, вследствие электросварки. Обсуждаются защитные мероприятия: антикоррозионная краска, противогнилостные и катодные покрытия. Библ. 5 назв.

78081. Коррозия катодно поляризованных подземных трубопроводов. Кирков (Korozijska sevojvoda (u zemlji) koji su katodički polarizirani. Kirkov Panče), Zašt. mater., 1958, 6, № 2, 55—60 (серб.-хорв.; рез. франц.)

Обследование причин коррозии подземных водопроводных труб г. Скопие и его окрестностей показало, что разрушение труб вызвано возникновением гальванич. пар, образующихся вследствие разности потенциалов, по длине трубопровода (различный состав почвы, различная степень аэрации и др.), а также из-за наличия подземных вод. На основе эксперим. данных показано, что катодная поляризация трубопроводов устраняет коррозию, вызванную вышеуказанными причинами.

78082. Применение индикатора для определения степени коррозии обратных конденсатопроводов. Берк (Use of a condensate-corrosion tester for the survey of return-line deterioration. Berk A. A.), Corrosion, 1958, 14, № 3, 41—44 (англ.)

Горно-рудным бюро сконструирован индикатор (И),

зываются
ого влия
сдвиг
оложитель
З. Притул
покрытий
х. Доклад
is for me
buried or
13, № 12

ности за
блюдаются
и. Другой
нения из
Проводи
ристки и
ружающей
а — почва
симеис на
симеис на
нается, что
является
ины тока
ны выклю
удален
тод, осно
основани
ределения
нения на
призущо
сстоянии
нения по
ная мета
а в точке
это отно
если же
ый коэф.
азличны
Притул
следствие
aering p
m. Tho
1958, 105,

корпуса
естях со
аются за
ска, про
5 назв.
Голомбик
одземных
sevojoda
Kirkov
0 (сербо

водопро
показало,
тем галь
и потен
и состав
а также
исперим.
и трубо
указан
Матлис
ения сте
в. Берг
e survey
Corrosion,
тор (И),

применяемый для определения экономич. целесообразности и эффективности хим. защиты от коррозии (К) обратных конденсаторов отопительных установок. И состоит из 6 опытных образцов-колец (вес 6,5 г, поверхность — 7,8 см²), соединяющих изнутри специально обработанные отрезки труб. Кольца обтачиваются и шлифуются. По средней величине потери веса колец оценивается интенсивность К в системе. И устанавливается в конденсатороприводе за конденсатороотводчиком. Продолжительность испытания 60—90 суток. Получаемые результаты дают удовлетворительную воспроизводимость. Удаление продуктов К производится HCl, обработанной замедлителем К (5%, 60° С, 30 мин.). Проведены испытания более 100 таких И на различных отопительных установках, на большинстве которых К практически отсутствовала, вследствие очень малой добавки обработанной воды в котлы и сравнительно низкого давления. При большой добавке, а также при обработке воды кальцинированной содой, пар содержит много свободной СО₂, являющейся главной причиной К. И показали большую эффективность защиты против К металла при вводе нейтрализующих аминов, по сравнению с пленкообразующими. А. Мамет 78083. Установка для исследования коррозии металлов в водных растворах солей при повышенных температурах. Вайваде А. Я., Локенбах А. К., Лепинь Л. К., Изв. АН ЛатвССР, 1958, № 2, 111—114 (рез. лат.)

Описывается установка — термостат (Т) для исследования кинетики процесса коррозии (К) металлов, состоящей из наружной стальной оболочки и внутреннего медного котла с тепловой изоляцией между ними в 50 мм. Объем Т 150 л. Нагрев осуществляется при помощи трехступенчатого электронагревателя общей мощностью в 4,5 кВт, расположенного над дном Т. Равномерность т-ры достигается интенсивным перемешиванием с помощью центробежного насоса. Т вмещает в себя 80 специально сконструированных приспособлений, которые состоят из пробирки, пальцеvidного холодильника, опирающегося на края пробирки 4 стеклянными шинами. Т поддерживает постоянство т-ры в пределах 20—95° с точностью ±0,15°. Осуществлена автоматич. регулировка т-ры, уменьшено испарение теплоносителя. Р. Салем 78084. Микроэлектрохимический метод исследования коррозии металла под напряжением. Рябченко А. В., Никифорова В. М., Абрамова В. Ф., Заводск. лаборатория, 1958, 84, № 2, 167—173

Описана установка ИНК-2, позволяющая измерять величины электродного потенциала (ЭП) различных структурных составляющих (СС) металла в ненапряженном и напряженном состояниях, а также непосредственно в процессе растяжения образца. Приведены результаты измерений на этой установке ЭП СС чугуна со сфероидальным графитом, сталей ЭИ69 и 16-13-3Т в закаленном и стабилизированном состояниях и кованой стабилизированной стали ЭИ 572. Результаты измерений показали, что графит и перлит имеют положительный ЭП по отношению к ферриту и работают в системе как катоды. В стали 16-13-3Т δ-феррит является катодом по отношению к аустениту. Более положительной, чем аустенит в стали 16-13-3Т, является и σ-фаза. Измерение разности ЭП и силы коррозионного тока между образцом, подвергнутым растягивающим напряжениям, и образцом в напряженном состоянии, показало, что растягивающие статич. напряжения сдвигают ЭП в область более отрицательных значений. По мере роста напряжений ЭП принимает все более отрицательное значение. Показано, что между увеличением разности потенциалов и значением силы коррозионного тока имеется полное соответствие. Установлено также, что

ЭП границ зерен, по которым развиваются микротрещины, становится заметно более отрицательным по сравнению с ЭП тела зерна. Отмечается значительная роль электрохим. фактора при коррозионном растрескивании.

М. Кристаль 78085. Ускоренный метод определения склонности нержавеющей стали к межкристаллитной коррозии.

Гурвич Л. Л., Хвощевская К. А. В сб.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1957, 74—97

Описан ускоренный метод испытания нержавеющей стали на склонность к межкристаллитной коррозии (МКК). Исследования проводились на стали 1Х18Н9Т в р-рах различной конц-ии HNO₃ и NaF при различных т-рах и выдержке в р-ре. (Образцы предварительно подвергались 2-час. отпуску при 650°.) Установлено, что при конц-ии NaF 0,5—3% увеличение конц-ии HNO₃ до определенного значения усиливает межкристаллитную коррозию (МК) стали, а затем ослабляет ее. При 20%-ной конц-ии HNO₃ наблюдается оптим. проявление МК. Повышение конц-ии р-ра NaF различно влияет на коррозию стали в зависимости от конц-ии HNO₃. При определенных конц-иях HNO₃, напр. 10%-ной, повышение содержания NaF усиливает общую коррозию больше, чем МК. При 20 и 25%-ной HNO₃ повышение содержания NaF вызывает усиление МК и не изменяет скорости общей коррозии. В 30%-ном р-ре HNO₃ при всех исследованных конц-иях NaF МК незначительна. Неодинаковая способность р-ров HNO₃ вызывать МК или общую коррозию стали объясняется различной способностью пассивировать границы зерна и само зерно. Пассивация зерна без нарушения активного состояния границ зерен, а следовательно, и проявление МК, наблюдается в р-рах 20 и 25%-ной HNO₃ при всех исследованных конц-иях иона фтора. Повышение т-ры вызывает усиление общей коррозии и ослабление МК. В качестве ускоренного контрольного метода испытания нержавеющей стали на МК предлагается выдержка образцов в течение 2 час. для материала сечением 0,5—3 мм в р-ре, содержащем 20% HNO₃ + 1% NaF при комнатной т-ре с последующим определением звука при падении образцов и состояния поверхности при загибе вокруг оправки с радиусом, равным удвоенной толщине образца. Указывается, что результаты испытания по ускоренному методу согласуются с результатами испытания по ГОСТ 6032-51.

М. Кристаль 78086. Применение смесей глицерина — вода для регулирования влажности в коррозионных камерах. Брон, Брон A simplified method of preparing solutions of glycerol and water for humidity control. Braun J. V., Braun J. D., Corrosion, 1958, 14, № 3, 17—18 (англ.)

Для получения в коррозионных камерах воздуха заданной влажности можно либо применять насыщенные р-ры различных солей, обладающие определенными величинами упругости пара, либо брать р-ры различных конц-ий специальных в-в, обладающие упругостью пара, величина которой меняется с составом р-ра. В качестве второй системы удобны смеси глицерина (Г) и воды, которые дают непрерывный ряд однофазных смесей на всем интервале конц-ий от 0 до 100% Г. Точный состав этих смесей легко определяется по уд. весу. Р-ры эти практически неагрессивны ко всем металлам (кроме Sn, который разедается Г). С целью установления зависимости между плотностью р-ров Г и создаваемой ими относительной влажностью в замкнутом объеме были определены уд. веса 18 р-ров различной конц-ии и точка росы. А. Ш.

78087 К. Таблицы коррозионной стойкости металлических материалов в агрессивных средах. Риттер (Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe, geordnet

nach angreifenden Stoffen. 4. erw. Aufl. Ritter Franz. Wien, Springer, 1958, 290 S., ill., 294.— Sch) (нем.)

78088 П. Усовершенствование методов обработки агрессивными газообразными веществами, особенно в текстильной, бумажной и других отраслях промышленности. Дунгир (Perfectionnements aux traitements effectués avec des fluides gazeux corrosifs, notamment dans l'industrie textile, papetière ou autre. Dungler Julien). Франц. пат. 1113260, 26.03.56

Усовершенствование метода обработки тканей или других изделий агрессивными газообразными в-вами в текстильной, бумажной и др. областях пром-сти, отличающееся тем, что обрабатываемое изделие пропитывается одним или несколькими реагентами в жидком состоянии при достаточно низкой т-ре, исключая вредное взаимодействие реагента с металлом оборудования, а собственно обработка осуществляется путем перевода в-в в сухое газообразное состояние (пар или газ) подводом тепла в сухую атмосферу. Предварительно пропитанные изделия пропускают через камеру, в которую подводится тепло, реагент нагревается до т-ры кипения, испаряется и доводится до состояния перегретого пара. Изделия, пропитанные одним или несколькими в-вами, помещают в камеру, наполненную сухой атмосферой, и подвергают воздействию, по крайней мере, одного из двух реагентов и нагревают до т-ры, при которой вышеуказанные реагенты или их агрессивные соединения доводятся до сухого состояния. Подвод тепла обеспечивается выдерживанием обрабатываемого изделия в камере, где оно подвергается воздействию перегретого пара, поступающего при 105° со скоростью 5 м/сек. При отбеливании х/б тканей, вискозы и др. целлюлозных волокон обрабатываемое изделие пропитывается р-ром хлорита и подвергается либо одновременно, либо предварительно воздействию муравьиной, соляной, уксусной или др. к-т и перегретого пара, движущегося с большой скоростью

Я. Матлис

78089 П. Способ предупреждения коррозии стальных и железных труб. Клифт (Means for the prevention of corrosion of steel or iron pipes. Clift Alfred) [Stewarts & Lloyds Ltd]. Англ. пат. 741696, 7.12.55

Предлагаемый способ предупреждения коррозии (К) нагреваемых и других труб, применяемых в танках океанских судов, перевозящих сырую нефть, а также К, вызываемой морской водой, заключается в установке гальванич. анодов спец. конструкции. На защищаемые трубы, на их прямых участках или на изгибах, должны быть установлены спец. стальные прямые или полукруглые накладки, плотно прижимаемые к трубе. К ним подвешиваются преимущественно Mg-аноды, которые таким образом осуществляют электрохим. защиту от К. Приводятся различные примеры установки накладок и анодов на трубопроводах и змеевиках.

В. Притула

78090 П. Метод замедления коррозии металлов. Хьюз (Method of inhibiting corrosion of metals. Hughes William B.), [Cities Service Research and Development Co.]. Пат. США № 2793997, 28.05.57

Для замедления коррозии металлов под воздействием смесей углеводородов и водн. р-ров солей, содержащих H_2S , CO_2 и органич. к-ты, растворимые в H_2O , рекомендуется применять замедлитель (2,5—1,10—3%), имеющий ф-лу: $RC=NCH_2CH_2NCH_2CH_2NCOH=CHCO$, где R — углеводородный радикал. Описан метод получения.

М. Мельникова

78091 П. Производство гвоздей с коррозионностойким покрытием. Уэки Сэйдзиро. Японск. пат. 3688, 19.05.56

Гвозди обрабатывают в смеси состава (в %): фенольная смола 5; сосновая смола 2; смола корнев сосны 0,05; конал 10; гильсонит 2; битум 1; сырой каучук 1,5; бензол 56; сольвент-нафта 12; ксилол 10, и затем сушат на воздухе. Обработанные этим методом гвозди не корродировали в воде в течение недели.

В. Зломаков

См. также: Анодная коррозия металлов в щелочесодержащих р-рах 78328. Исследование катодных процессов 78340.

См. также раздел: Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия и рефераты: Хим. очистка судового котла 78120. Из опыта применения стальных змеевиков в холодильниках для серной к-ты 78247. Получение железа и фосфатного шлака из феррофосфора 78289. Изучение графитовых электродов 78313. Осаждение блестящих металлич. покрытий 78315. Заметки об отделке металлов 78337. Облицовочные плитки 78380. Получение кислотоупорных материалов из ферромолибденовых шлаков 78392. Применение керамики в качестве облицовочного материала 78397. Исследование эмалирования алюминия 78452

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор М. И. Лапшин

78092. Определение радиоактивности грунтовых и поверхностных вод. Васагло (Über die Bestimmung der Radioaktivität von Grund- und Oberflächenwasser. Wosahlo Erich), Gas- und Wasserfach, 1958, 99, № 14, 322—324 (нем.)

Предложена схема дифференцированного определения радиоактивности. Сухой остаток воды (объем 20 л) трехкратно обрабатывают конц. HCl, выделяют 1-ю фракцию, нерастворимую в HCl. 2-ю фракцию — щел.-зем., металлы (Ca, Ba, Sr) — выделяют в виде сульфатов. 3-ю фракцию (калий) выделяют в виде $KAl(SO_4)_2$ (при малых конц-ях K из 75% спирта). 4-ю фракцию (Mg и другие воднорастворимые соли) получают после выделения SO_4^{2-} (хлористым Ba), Al (аммиаком) и аммонийных солей (прокаливанием). Раздельно определяют β -активности каждой фракции. 3-я фракция характеризует природную радиоактивность воды (K^{40}); 2-я — искусственную (Sr^{90}). Приведены результаты анализа 2 проб вод, выполненные по изложенной схеме.

Н. Вансберг

78093. Применение комплексометрического метода определения жесткости воды. Татаринов Н. П. Спирт. пром-сть, 1958, № 1, 33—34

Приведены некоторые методич. указания.

Г. Новоселова

78094. К вопросу о прямом трилонометрическом определении магния в воде. Фесенко Н. Г., Гидрохим. материалы, 1957, 27, 140—145

Выяснено, что основным условием, при котором в природной воде можно непосредственно титровать Mg^{2+} комплексомом III (после связывания Ca^{2+} тем же реактивом), является наличие электролитов в мин. конц-ии. Предложена следующая методика. Титруют Ca^{2+} комплексомом III в присутствии мурексида (к 100 мл воды добавляют ~ 10 мг индикаторной смеси, содержащей мурексид и 2 мл 2 н. NaOH). К оттитрованному р-ру прибавляют 2—3 капли бромной воды до обесцвечивания окраски и 1 мл 25%-ного р-ра NH_4Cl . Энергично встряхивают колбу (над поверхностью жидкости не должно оставаться следов Br_2), добавляют 4—5 капель р-ра хромогенчерного ЕТ-00

и титруют Mg^{2+} комплексом III до изменения окраски. Кол-во Mg^{2+} в титруемой пробе должно быть ≤ 3 мг. При конц-ии Ca^{2+} или $Mg^{2+} < 5$ мг/л титрование проводят в фарфоровой чашке 0,01 н. или еще более разбавленным комплексом III из микропипетки. Ошибка определения $\leq 0,5\%$. Н. Ваксберг 78096. **Определение малых концентраций олова в воде горячих источников.** Икэда (Ikeda Na-gao), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 9, 1011—1013 (японск.). 78096. **Непрерывное определение мутности воды.** Вейсс (Mesures continues de turbidité dans les eaux. Weiss B.), Techn. eau, 1958, 12, № 135, 49, 51 (франц.).

Описан автоматич. компенсационный фотометр для непрерывного измерения мутности по степени поглощения и рассеивания света. В малых конц-иях грубодисперсные примеси с размерами частиц $> 0,5$ м определяются по степени рассеивания с чувствительностью примерно в 10 раз большей, чем по степени поглощения. Световой поток делится на 2 луча, один из которых проходит через кювету с исследуемой водой, другой — через эталонную; перед последней установлена компенсационная диафрагма, приводимая в движение сервомотором, управляемым дифференциальным фотоэлементом через электронный усилитель. При использовании прибора, как измерителя степени поглощения, усилитель подключен к фотоэлементу, установленному за кюветами. Для измерения степени рассеивания света тот же усилитель подключается к другому фотоэлементу, на который направлены лучи света, рассеянного рабочей и эталонной жидкостью. К сервомотору присоединен самописец для регистрации показаний прибора с широким диапазоном скоростей ленты.

Н. Ваксберг 78097. **Хроматографическое определение на бумаге одноатомных фенолов подсмольных сточных вод.** Лейбниц, Беренс, Габерт (Die papierchromatographische Bestimmung von Monophenolen in Schmelzwässern. Leibnitz E., Behrens U., Gabert A.), Wasserwirtsch.—Wassertechn., 1958, 8, № 2, 69—73 (нем.).

Фильтровальную бумагу увлажняют из пульверизатора 0,1 н. КОН. На нижний край бумаги (2 см выше кромки) наносят капли испытуемой жидкости и каплю смеси фенолов, близкой по составу к ожидаемой в СВ. Капля должна содержать $\geq 5-10$ у каждого отдельного фенола. Бумагу помещают в сосуд, на дно которого налит р-ритель: н-гептан-циклогексан (1:1), насыщенный водой (смесь углеводородов взбалтывают в делительной воронке с равным объемом воды и отделяют от нее). Хроматографирование продолжается 45—60 мин., после чего бумагу вынимают, оставляют на воздухе до испарения р-рителя и проявляют свежеприготовленным реактивом Паули (небольшое кол-во твердого хлорида диазосульфаниловой к-ты в 5%-ном р-ре соды), распыляя его пульверизатором по поверхности хроматограммы. Проявленные и высушенные пятна окрашены в желтые и красные тона. В порядке возрастающей величины Rf пятна располагаются снизу вверх в следующем порядке: фенол (0,1), м- и п-крезол (0,32 и 0,34), о-крезол и 3—5 ксилол (0,51 и 0,53), 2—4 ксилол (0,70). Пятна м- и п-крезола частично накладываются одно на другое. Колич. определение по величине пятен мало надежно.

Н. Ваксберг 78098. **Определение нефтепродуктов в сточной воде пикнометрическим методом.** Нелькенбаум Я. И., Заводск., лаборатория, 1958, 24, № 3, 289—291

Метод основан на различии удельных весов р-рителя и нефтепродуктов (НП). 1 л СВ трижды экстрагируют CCl_4 (порциями по 20 мл CCl_4), добавив 3 мл 10%-ной

H_3PO_4 и несколько кусочков фильтровальной бумаги. Экстракты фильтруют через пористую пластинку с тампоном из фильтровальной бумаги, соединяют в пикнометре, выдерживают в термостате (колебания $t-ры \leq 0,001^\circ$) и взвешивают. Расчетная ф-ла: $x = (A - A_1) : (D/d - 1)$, где x — кол-во НП в пробе, г; D и d — уд. веса р-рителя и НП; A и A_1 — веса одинаковых объемов р-рителя и экстракта, г. Для определения уд. веса НП его отбирают из нефтеловушки и предварительно обезвоживают центрифугированием. Уд. вес CCl_4 определяют после насыщения его водой. При конц-ии НП > 90 мг/л ошибка определения $\leq 3\%$, от 90 до 20 мг/л $\leq 10\%$. При конц-ии < 220 мг/л метод недостаточно точен.

Н. Ваксберг 78099. **Внедрение метода мембранных фильтров в стандартные методы анализа воды США.** (Assurance of membrane filter procedure.—) J. Amer. Water Works Assoc., 1958, 50, № 1, 72—74 (англ.)

78100. **О применении питательной среды с гептадецилсульфатом натрия и трифенилтетразолхлоридом для определения Coli-бактерий в воде методом мембранных фильтров.** Аньезе (Sull'uso di terreni con eptadecil colfato sodico e cloruro di trifenil tetrazolio per la colimetria delle acque su membrane filtranti. Agnese Giuseppe), Igiene mod., 1957, 50, № 9—10, 609—619 (итал.; рез. англ., нем., франц., исперанто)

Воду фильтруют через мембранные фильтры и помещают их на лактозный агар с добавлением 0,02% трифенилтетразолхлорида (TTC) и 0,03% гептадецилсульфата натрия (Tergitol 7). Параллельно воду исследуют методом лактозного бульона. Предлагаемая среда обладает следующими преимуществами: 1) высокая элективность (среда, сильно подавляет сопутствующую микрофлору, не мешает развиваться Coli-бактериям, обнаруживая их в полтора раза больше, чем при бродильном методе); 2) высокая чувствительность, позволяющая обнаруживать Coli-бактерии в кол-ве 1—3 в 100 мл воды; 3) легкая и точная дифференциация бактерий E. coli, A. aerogenes и Inter-media; 4) быстрота определения (18—24 час.); 5) простота исследования и экономия времени и материала.

Е. Д. 78101. **Санитарно-токсикологическая характеристика этилбензола.** Зубрицкий К. В., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 12, 58—61

Установлено, что пороговая конц-ия этилбензола по органолептическим показателям (вкусовым) равна 0,1 мг/л, по общему санитарному влиянию на водоем ~ 10 мг/л, по действию на теплокровных животных 2 мг/л. Б. К.

78102. **Экспериментальное обоснование предельно допустимых концентраций нитроформа в воде водоемов.** Иванов К. А., Аксёв А. Ф., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 12, 40—43

Изучено влияние нитроформа на органолептические свойства воды, общий санитарный режим водоема и физиологич. состояние теплокровных организмов. Пороговые конц-ии для этих показателей, соответственно, равны (мг/л): 0,01; 0,1; 0,1.

Б. Краснов 78103. **Экспериментальные данные к разработке предельно допустимой концентрации диметилформамида в воде водоемов.** Замыслова С. Д., Смирнова Р. Д., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 12, 44—50

Изучены токсикологич. свойства диметилформамида (I), действие I на общий санитарный режим водоема и органолептическ. качества воды. Рекомендуется принять в качестве предельнодопустимой конц-ии I для водоемов 50 мг/л. Описана методика определения I в природных водах.

Б. Краснов

78104. Санитарно-токсикологическая оценка некаля. Макринов В. А., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 12, 53—57

Установлено, что миним. конц-ии некаля (Na-соль дибутылнафталинсульфокислоты), оказывающие влияние на естественный процесс самоочищения водоема и воздействующие на организм животных, соответственно, равны (мг/л): 10; 5—16. Порог одорометрич. действия 0,381 мг/л, вкусового ощущения 0,307 мг/л. Возможна очистка СВ от некаля активным углем и СаО.

78105. О токсичном действии на рыбу некоторых препаратов, применяемых для подавления развития слизи в бумажной и целлюлозной промышленности. Штаммер (Über die toxische Wirkung einiger in der Papier- und Zellstoffindustrie verwendeter Schleimbekämpfungsmittel auf Fische. Stammer H. A.), Das Papier, 1958, 12, № 3—4, 41—44 (нем.; рез. англ., франц.)

Для подавления развития слизи находят применение препараты: Pagarid и Femacell (ацетат фенилтрети) (I), Merfen (борат фенилтрети) (II), Durbasan 20% (ацетат замещенного фенилтрети) (III), Antislime 7% (IV) (препарат, содержащий 7% Hg, связанной с хлоридом метоксиэтилтрети), Antislime 42% (V) (то же, содержащий 42% Hg), Antislime B (соль хлор-фенолпроизводных) (VI), которые попадают в СВ. Опытами с годовальными форелями установлены следующие летальные (при 7 суточных пробах) и безвредные конц-ии этих препаратов (соответственно, мг/л): I, II 0,02; 0,002; III (в пересчете на 100%-ный продукт) 3,0; 0,4; IV 10,0; 5; 0—6,0; V 3,0; 1,0; VI 0,4; 0,1.

78106. Ликвидация загрязнения водотоков и водоемов с инженерной точки зрения. Моджо (Engineering aspects of pollution abatement. Moggio W. A.), Tapri, 1957, 40, № 10, A203—A206 (англ.)

Изложены принципы и методы разработки программ технич. мероприятий. Первый этап состоит в выявлении действительного существования проблемы загрязнения, что вызывает необходимость обследования водотока или водоема, в которые сбрасываются СВ. При этом учитывается не только современное состояние водотока или водоема, но также планы намечаемых изменений их состояния или использования (сооружение дамб и плотин, устройства заборов или сбросов СВ и др.). Вторым этапом является изучение канализации СВ внутри самого предприятия, с составлением подробной технологич. схемы производства и нанесением на схему кол-ва и состава всех жидких сбросов. Данные о сбросах должны быть получены путем прямых анализов и замеров расходов чистой и оборотной воды, а также СВ. Следующим этапом является выбор рациональных и экономичных методов уменьшения загрязнения водотоков и водоемов СВ; при этом должны быть разработаны следующие варианты: 1) снижение сброса СВ за счет изменения технологич. процесса; 2) очистка СВ; 3) сочетание обоих направлений. Выбранные методы перед внедрением должны быть проверены в лаборатории и на опытных установках.

78107. Промышленный круговорот воды. Вильке (Der industrielle Wasserkreislauf Wilke Heinz), Wasser, Luft und Betrieb, 1958, 2, № 1, 1—4; № 2, 24—27 (нем.)

78108. Развитие станции в Цинциннати по изучению загрязнения реки Огайо в Санитарно-инженерный центр. (From. Ohio river surveys to a clinic for sanitary engineering problems.), Public Works, 1957, 88, № 12, 75—77 (англ.)

Станция, основанная в 1913 г., в настоящее время стала Санитарно-инженерным центром, занимающим

ся вопросами гигиены воды, воздуха, почвы, пищевых продуктов. По тематике, относящейся к технологии воды и загрязнению водоемов, за последние годы разработаны следующие вопросы: подбор коагулянтов при загрязнении водоисточников различными детергентами; борьба с вирусными заболеваниями, распространяющимися водн. путем; непрерывное определение растворенного в воде O_2 .

78109. Грунтовые воды аллювиальных отложений Акмолинского района и перспективы их использования для водоснабжения. Солицев А. В., КазССР Гылым Акад. хабаршысы, Вестн. АН КазССР, 1958, № 1, 62—70

Отмечается трудность изыскания источников водоснабжения в засушливых местах целинных земель и большое значение водоносных гравийно-песчаных аллювиальных отложений рек в районе Акмолинска. Грунтовые воды залегают на глубине 7—10 м, мощность водоносных пластов 2—8 м, воды пресные или слегка солоноватые. Весной имеет место бактериальное загрязнение. Приводятся сведения о солевом составе, колебаниях уровня грунтовых вод, водообильности аллювиальных отложений в поймах различных рек и рекомендации по устройству и эксплуатации водозаборов.

78110. Международное совещание, состоявшееся в Базеле (25.I.—2.II.1958 г.), по вопросам подготовки и очистки сточных вод. Фуррер (Die Internationale Fachtagung über. Wasser- und Abwasserreinigung. Furrer F.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1958, 49, № 5, 201—204 (нем.)

78111. Применение алюмината натрия для обработки воды. Баун, Роус (Sodium aluminate as a water treating chemical. Bawn C. D., Rowse D. J.), Canad. Pulp and Paper Ind., 1958, 11, № 1, 41—42, 44, 46—47 (англ.)

Описан опыт применения алюмината натрия при подготовке воды для промышленного использования. Хорошие результаты получены при pH 6,4—7,0. Целесообразно применение сухого продукта.

78112. Новые взгляды на процесс отстаивания. Бауд (New concepts of sedimentation. Budd William E.), Public Works, 1957, 88, № 12, 93—94 (англ.)

Краткое сообщение о разработанной классификации грубодисперсных примесей воды и СВ, основанной на их поведении при отстаивании. Применительно к каждой из 4 выделенных групп рекомендуются различные методы подхода к проектированию отстойников.

78113. Опыт очистки воды в осветлителях со взвешенным слоем в СССР. Клячко (Zkušnosti v vložkovém mrakem při úpravě vod v SSSR. Kličko A. V.), Voda, 1957, 36, № 11, 287—292 (чешск. рез. русск., англ., нем.)

78114. Устройство для хлорирования воды. Смирнов Н. И., Шараева К. М., Консервн. и овоще-сущ. пром-сть, 1958, № 1, 10—11

Описаны автоматически действующие хлораторы, подающие Cl_2 пропорционально расходу воды. Плуажерный насос-дозатор приводится в действие от водяного колеса (в самотечных водоводах) или вертушки типа водомера Вентури (в напорных трубопроводах). Расход воды и Cl_2 определяется по числу оборотов водяного колеса или вертушки.

78115. Изучение бактериальной флоры воды планетельных бассейнов, обработанной хлором в условиях высокой остаточной концентрации последнего. Рэбинтон, Муд, Эллит (A study of bacterial flora in swimming pool water treated with high-

residual chlorine. Robinton Elizabeth D., Mood Eric W., Elliot Louise R.), Amer. J. Public. Health, 1957, 47, № 9, 1101—1109 (англ.)

Воду плавательных бассейнов разной емкости и при разном числе пловцов обрабатывали различными дозами хлорамина и газообразного Cl_2 . Через определенные интервалы времени определяли конц-ию остаточного Cl_2 (КОХ) и кол-во оставшихся живых бактерий. При КОХ 1,0 мг/л в 100 мл воды оставалось ≤ 22 бактерий, определяемых методом мембранных фильтров. Выживали преимущественно споробактерии, микрококки и представители нормальной микрофлоры кожи — *M. epidermidis* (4 колонии на 100 мл воды). При высокой КОХ, бактериальная обсемененность оставалась миним. независимо от числа пловцов. В бактериальном стандарте на воду плавательных бассейнов должно быть требование о поддержании в них высокой КОХ. Е. Дианова

78116. Применение двуокиси хлора при подготовке питьевой воды. Шиллинг (Chlordioxyd in der Wasseraufbereitung. Schilling Karl), Vom Wasser, 1956, Bd 23. Weinheim, 1957, 95—101 (нем.)

Описано получение ClO_2 путем взаимодействия Cl_2 или HCl с водн. р-ром NaClO_2 . На основе опыта водопроводных станций США и Франции отмечены преимущества ClO_2 перед Cl_2 в устранении неприятных запахов и привкусов воды, бактерицидном действии, окислении Mn , гуминовых к-т, поверхностноактивных в-в. М. Губарь

78117. Действие окислителей на гуминовые вещества воды реки Днепр. Шевченко М. А., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 1, 105—110

Гуминовые в-ва воды р. Днепр делятся на 2 группы: 1) сильно окрашенные соединения с высокой степенью окисления, хорошо адсорбируемые $\text{Al}(\text{OH})_3$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и легко разрушаемые окислителями до CO_2 , и 2) слабо окрашенные, низкомолекулярные соединения с малой степенью окисления, плохо коагулируемые и требующие большого расхода окислителей для обезвреживания. Соотношение этих групп примесей в течение года меняется, что находит свое отражение в ходе процесса обезвреживания. Определение окисляемости непосредственно хлорированной воды и воды, хлорированной после коагуляции, показало, что разрушение органич. примесей составляет при этом (соответственно) 30 и 10%. Найдено, что степень обезвреживания воды зависит от окислительного потенциала системы. При аэрировании воды повышение т-ры до 20° сопровождалось значительным уменьшением ее цветности, дальнейшее повышение т-ры до 40° приводит к увеличению цветности. При использовании окислителей с высоким окислительным потенциалом этого явления не наблюдалось. Высказываются соображения о перспективности применения окислительного метода обезвреживания воды р. Днепр. О. Мартынова

78118. Магно-способ. Область применения и принцип действия. Энгельхардт (Das MAGNO-Verfahren. Anwendungsbereich und Wirkungsweise. Engelhardt Hubert), Wasser, Luft und Betrieb, 1958, 2, № 1, 9—12 (нем.)

Изложены теоретич. основы удаления агрессивной CO_2 фильтрованием воды через полубожеженный доломит (Д). Полученный синтетич. путем материал Магно-суп (М) близок по составу к Д. Благодаря сложной структуре, Д обладает повышенной способностью к связыванию свободной CO_2 . Если расход Д на 1 г CO_2 составляет 1,3 г, то для крупнозернистого М он равен 1,1 г, а для крупности М 0,6—1,2 мм 0,9 г. Полученное обезжелезнение воды целесообразно производить при конц-ии $\text{Fe} \leq 2$ мг/л. При конц-иях

$\text{Fe} > 2$ мг/л обработку воды рекомендуется вести в 2 ступени, применяя природный доломит. П. К.

78119. Влияние различных факторов на качество пара. Татариннов Б. П., В сб.: Внутрикотловые физ.-хим. процессы, водоподготовка и водные режимы котлов на электрост. высоких и сверхвысоких параметров. М., АН СССР, 1957, 45—69

Изложены и обобщены результаты опытов, проведенных: с кипящими р-рами ряда солей при напряжении парового объема 1400 $\text{м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{час}$; на паровозе серии ЭУ в условиях поездной работы; на том же паровозе в стационарных условиях; на эксперим. котле (нагрузка 134,4 $\text{м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{час}$), в стенках которого имелись стекла для визуального наблюдения и кино съемки процесса кипения. Качество пара определялось по влажности (калориметрически) и по электропроводности конденсата. Солеосодержание (мг/кг) котловой воды (КВ) изменялось в лабор. опытах от 100 до 7000; на паровозе — от 3000 до 18000; на эксперим. котле от 500 до 150000. Изучалось влияние на качество пара: природы и конц-ии солей, растворенных в КВ; щелочности КВ; содержания в КВ взвешенных и органич. в-в; высоты уровня КВ; нагрузки котла. Изучалось также влияние состава КВ и нагрузки котла на вспенивание КВ. Сделаны следующие выводы. При парообразовании происходит непрерывный унос влаги и солей от разрушающихся пленок поверхностных пузырей. Образующаяся влага полидисперсна, унос солей селективен. Основную роль в процессе уноса играют особенности структуры поверхностного слоя КВ и структурная прочность поверхностных пленок. Селективность уноса солей определяется гидратиремостью ионов; чем больше энергия гидратации иона, чем выше его склонность к уносу паром. Непрерывный унос влаги и солей возрастает с увеличением солеосодержания КВ до 3000—4000 мг/кг при атмосферном давлении; затем унос практически стабилизируется. Увеличение давления уменьшает унос, но расширяет область солеосодержания, предшествующую стабилизации уноса. Добавки ряда органич. в-в (шалфей, крушина, дубовый экстракт, сульфитцеллюлозный щелок) до 100 мг/л (по окисляемости) значительно снижают величину уноса влаги и солей. Отмечается, что оценка влажности пара по его солеосодержанию неправильна. Влияние различных ионов на вспенивание КВ примерно такое же, как и на унос. Взвешенные в-ва усиливают вспенивание, упрочняя оболочку поверхностных пузырей. Особенно усиливают вспенивание ионы CO_3^{2-} и взвесь $\text{Mg}(\text{OH})_2$. На вспенивание сильно влияет объемное напряжение зеркала испарения, от которого зависят высота слоя пены и размер разрушающихся поверхностных пузырей. А. Мамет

78120. Химическая очистка судового котла силами экипажа. Бريدен (Destroyer boiler chemically cleaned by ships' forces. Breeden G. B.), Bur. Ships J., 1958, 6, № 9, 20—21 (англ.)

Описана хим. очистка от накипи одного из судовых котлов. Р-рителем служила ингибированная смесь лимонной к-ты с бисульфатом (технич. реагент) при 80°. Продолжительность всех операций составила 12—14 час. А. Мамет

78121. Проблемы очистки сточных вод в Румынской народной республике. Мельцер (Problemele realității epurării apelor uzate în R. P. R. Melzer A.), Hidrotehnica, 1958, 3, № 1, 18—20 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

78122. Очистка сточных вод в бассейне реки Миссури. Поррес (Waste treatment in the Missouri River Basin. Porges Ralph), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 11, 1215—1224 (англ.)

При обслуживании 4 046 000 населения людской

эквивалент СВ составляет 6 748 000. Людской эквивалент промышленных СВ 2 700 000. На 866 городских станциях очистки конц-ия загрязнений СВ снижается в среднем на 26,9%. 342 предприятия сбрасывают СВ непосредственно в реки (из них 287 предприятий имеют СВ с органич., 55 — с неорганич. примесями), 175 предприятий подвергают СВ очистке. Людской эквивалент неочищ. промышленных СВ > 10 000 000. На 1956 г. имеется необходимость в строительстве 450 новых станций; 170 станций требуют замены; 147 станций должны быть дополнены новыми сооружениями; 83 станции должны быть расширены.

С. Конобеев

78123. Выживаемость патогенных организмов в сточной воде. Данлоп (The survival of pathogenic organisms in sewage. Dunlop Stuart G.), Public Works, 1957, 88, № 12, 80—81 (англ.)

Опровергается мнение, что после первичного отстаивания и хлорирования СВ освобождаются от патогенных бактерий. На протяжении 4 лет из 142 образцов СВ, прошедших первичный отстойник и поступивших после хлорирования на орошение с.-х. участков, в 80% проб были выделены при применении усовершенствованной методики салмонеллы брюшного тифа. Отмечается прямая зависимость частоты обнаружения бактерий группы салмонелла в воде для орошения от содержания в ней кишечной палочки и фекального стрептококка. В ряде случаев даже при небольшом содержании кишечной палочки были обнаружены салмонеллы. После первичного отстаивания и хлорирования содержание кишечной палочки и фекального стрептококка в СВ снижается на 99%. После первичного отстаивания яйца аскарид и цисты эндамеб коли снижаются в СВ на 50%; после хлорирования яйца аскарид остаются в кол-ве 20%, а цисты эндамеб — в кол-ве 54%. На овощах салмонеллы обнаружены в одном образце из 89, яйца гельминтов — в 2 из 34 образцов.

Е. Дианова

78124. Биохимическое потребление кислорода органическими продуктами. Обертон, Стэк (Biochemical oxygen demand of organic chemicals. Ober-ton Arthur C. E., Stack Vernon T., Jr), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 11, 1267—1272 (англ.)

Параллельно с определением окисляемости и X_{iK} определялось значение БПК₅₀ ряда промышленных СВ и отдельных содержащихся в них органич. соединений. Отмечены случаи, когда органич. соединения не подвергаются биохим. окислению (метилвинилкетон, полиэтиленгликоль). При определении БПК заражение пробы лучше производить очищ. СВ после биофильтров, чем отстойной СВ. Определение БПК синтетич. органич. соединений в промышленных СВ не дает надежных результатов. Предварительная акклиматизация микроорганизмов в некоторых случаях ускоряет процесс окисления и дает более нормальные кривые. Период акклиматизации изменяется в широких пределах.

Ц. Роговская

78125. Влияние синтетических детергентов на работу станций очистки бытовых сточных вод. Новацкий (Wpływ detergentów na pracę miejskich oczyszczalni ścieków. Nowacki Jerzy), Gaz, woda i techn. sanit., 1958, 32, № 2, 47—49 (польск.)

Систематизированный обзор. Библ. 33 назв. М. Л.

78126. Лабораторные опыты по влиянию периодичности напуска сточных вод на эффект работы биофильтров. Байром (A short exercise on the periodicity of dosing of laboratory experimental percolating beds. Byrom D.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1957, № 2, 155—156. Discuss., 156—158 (англ.)

Биофильтры имели диам. 75 мм, высоту 1,8 м и были

загружены клинкером крупностью 0,9 и 1,8 см. Гидравлич. нагрузка составляла 0,49 м³/м² в сутки. При интервалах напуска конц. промышленных СВ 1,5; 2,5; 8; 12 и 17 мин. наблюдался следующий средний эффект снижения 4-час. окисляемости (соответственно, в %): 59,7; 60,7; 62,4; 62,0 и 60,6. При непрерывном напуске СВ снижение составляет 58,6%. С. Конобеев

78127. Влияние высоких концентраций хлористого натрия на пленку биофильтра. Лотон, Эггерт (Effect of high sodium chloride concentration on trickling filter slimes. Lawton Gerald W., Eggert Clarence V.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 11, 1228—1236 (англ.)

Опыты проводились для определения возможности биохим. очистки сыровотки от произ-ва сыра, состав которой (в г/л): жир 1,5, протеин 4,1, сахар 15,8, NaCl 34,6, БПК₅ 27,0. Установлено, что конц-ия NaCl ≤ 10 г/л не оказывают заметного влияния на работу биофильтра (Б) на бытовых СВ. При конц-ии NaCl 20 г/л работа Б становится стабильной после 1 суток, при 50 г/л — после 5 суток, при этом в начальный период работы Б наблюдается повышение БПК выходящих с Б СВ по сравнению с поступающими (за счет гибели части бактерий). При резком изменении конц-ии NaCl наблюдалось аналогичное явление. Восстановление активности пленки происходит за время ≤ 1 суток. Опытами фильтрования смеси бытовых СВ, сыровотки и конц. р-ров NaCl выявлено, что значение БПК > 1500 мг/л тормозит нормальное развитие пленки в Б как при больших, так и при малых конц-иях NaCl. При конц-ии NaCl ~ 40 г/л (БПК < 1500 мг/л), помимо замедления стабилизации работы Б, наблюдается также меньшее снижение БПК. С. Конобеев

78128. Потребность в питательных веществах девяти вульгарных грибов сточных вод. Кук (Nutritional requirements of nine common sewage fungi. Cooke Wm. Bridge), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 11, 1243—1251 (англ.)

Приведены опытные данные об интенсивности развития в зависимости от различных источников углерода, азота и витаминов следующих грибов, являющихся обычной флорой биофильтров: *Fusarium aqueductum*, *Fusarium oxysporum*, *Geotrichum candidum*, *Penicillium lilacinum*, *Penicillium melinii*, *Penicillium ochro-chloron*, *Pullularia pullulans*, *Margarinomyces heteromorphum*, *Trichoderma viride*. Для каждого вида гриба дан перечень необходимого витамина и наиболее легко усвояемого источника азота и углерода.

Е. Дианова

78129. Проект опытной станции очистки сточных вод в г. Познани с применением башенных биофильтров. Фишер (Projekt doświadczalnej oczyszczalni ścieków w Poznaniu z zastosowaniem wieżowego złoża zraszanego. Fiszer Józef), Gaz, woda i techn. sanit., 1958, 32, № 2, 54—56 (польск.)

78130. Экспериментальное исследование процесса хлорирования сточных вод. Попп (Experimentelle Studien zur Abwasserchlorung. Popp Ludwig), Gas- und Wasserfach, 1958, 99, № 4, 73—76, 77 (нем.)

На основании результатов исследования сделаны следующие выводы. 1. Эффект обеззараживания в 1-ю очередь зависит от полноты смешения вводимой дозы Cl₂ со СВ. 2. При хлорировании чрезвычайно важно предотвратить выпадение ила. Конструкция контактных резервуаров должна обеспечивать возможность непрерывного надежного устранения оседающего ила. 3. Непосредственно хлорирование Cl₂ даже при его избыточных дозах не гарантирует достаточный контакт последнего со всеми частицами грубодисперсных примесей. 4. Требуется, чтобы СВ перед хлорированием проходили биохим. очистку, не должно рассматриваться как обязательное.

П. Кандидас

78131. Некоторые исследования в области очистки сточных нефтепромысловых вод. Агаларов М. С., Тр. Азерб. н.-и. ин-та по добыче нефти, 1957, вып. 6, 264—288

Проведено детальное обследование системы канализования СВ нефтепромыслов Апшерона. Фактич. скорости движения воды в нефтеловушках (Н) оказались в 1,7—8,3 раза больше, а время пребывания СВ в Н в 2—4 раза меньше расчетного. Предположение, что осадок будет сползать самотеком из камеры нефтеловушки в камеру осаждения, не оправдалось. Вследствие больших количеств грубодисперсных примесей с СВ, габариты имеющихся песколовок не удовлетворяют требованиям. При строительстве Н и песколовок рекомендуется в каждом отдельном случае учитывать характер СВ, конц-ию нефти и грубодисперсных примесей и применительно к ним конструировать Н. Оправдывает себя схема очистки, предусматривающая после Н дополнительное 30-мин. отстаивание СВ в бассейнах. Необходимо предусмотреть удаление осадка из последних. Применение метода выделения эмульгированной нефти из щел. воды путем разбавления ее жесткой морской водой (РЖХИМ, 1958, 25589) на промыслах «Орджоникидзе-нефть» позволило значительно увеличить сбор нефти и снизить ее конц-ию в СВ с 3000—4000 до 250 мг/л. Приведены результаты лабор. исследований по выявлению кол-ва всплывающей нефти в зависимости от величины и характера солевого состава воды, от конц-ии грубодисперсных примесей и от т-ры.

П. Кандзас
78132. Сброс сточных вод нефтепромыслов в поглощающие скважины. Миклютин В. Н., Тр. Всес. иссл. и проектн. ин-та «Гипровостокнефть», 1958, вып. 1, 455—467

Опытные работы, проведенные на ряде нефтепромыслов Поволжья, показали возможность закачки промысловых СВ, содержащих значительные количества нефти, растворенных солей и грубодисперсных примесей, как в поглощающие горизонты, содержащие засоленную воду, так и в нефтесодержащие пласты через обводнившиеся нефтяные скважины. Поглощающие скважины могут быть использованы также для сброса СВ других промышленных предприятий. Сброс СВ в поглощающие скважины оказывается экономически более выгодным, чем строительство специальных установок для их глубокой очистки.

В. Генкин
78133. Непрерывный контроль режима подщелачивания сырья на установках АВТ. Анисимов А. Ф., Самарский А. Г., Нефтяник, 1958, № 3, 15—17

Приведены результаты исследований, выполненных на установках АВТ Ново-Уфимского нефтеперерабатывающего з-да по выявлению взаимосвязи расхода щелочи, подаваемой в нефть с величиной pH сбрасываемых СВ с целью автоматизации узла нейтр-ции. Предложена система непрерывного замера и регистрации pH до поступления СВ в буферную емкость. Описана система каломельного электрода, примененного для замера pH.

П. Кандзас
78134. Обработка производственных сточных вод нефтехимического завода. Фихтер (Behandlung der industriellen Abwasser der Öl-Chemiewerk AG, Hausen bei Brugg, Fiechter R. H.), Schweiz. techn. Z., 1958, 55, № 5, 73—76 (нем.)

СВ образуется при произ-ве различных продуктов, являющихся сырьем для предприятий хим. пром-сти. Средний расход СВ 8 л/сек. СВ загрязнены нефтью, имеют сильный запах амилата и H₂S и характеризуются светло-серой окраской. Очистка СВ осуществляется по следующей схеме. СВ проходят решетку с прозорами 30 мм и поступают в приемный резер-

вуар, из которого перекачиваются на очистные сооружения. При расходе СВ > 15 л/сек часть СВ перекачивается в накопитель (емк. 480 м³) и возвращается в резервуар в часы пониженного расхода. Очистные сооружения состоят из нефтеловушки (емк. 8,2 м³), предназначенной для выделения тяжелых фракций нефти, двух аэрируемых нефтеловушек (емк. каждой 6 м³), распределительного устройства, позволяющего, в зависимости от состава СВ, направлять их: в резервуар — смеситель (емк. 8,8 м³), для сухого дозирования извести; в 2 установки для железнения (емк. каждой 4,8 м³); в обходной канал на дальнейшую обработку. Fe(OH)₃ получается из железных стружек в резервуарах — смесителях системы Писта. Далее СВ по желобу-смесителю поступают в вертикальный отстойник (емк. 143 м³) и сбрасываются совместно с охлаждающими водами в пруд глубиной 60 см (емк. 230 м³), откуда направляются в водоем. Осевший в нефтеловушке шлам и осадок из вертикального отстойника идут на дренажные площадки. Дренажные воды возвращаются в приемный резервуар.

П. Кандзас
78135. Очистка сточных вод от травления черных металлов. Хауэля (Waste pickle liquor disposal. Howell G. A.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 11, 1278—1281 (англ.)

Наиболее широко распространены 2 способа: 1) нейтр-ция СВ известью или доломитом (при применении доломита время обработки 1 час); осадок отделяется в прудах-накопителях или отстойниках; 2) пропускание через СВ коксового газа; при этом образуется (NH₄)₂SO₄ и FeS; дальнейшее окисление O₂ или воздухом ведет к образованию Fe(OH)₃ и S; 95% выделившейся серы можно отделить флотацией в виде товарного продукта, в качестве такого можно выделить также (NH₄)₂SO₄.

Б. Краснов
78136. Сброс сточных вод и твердых отходов содовой и калийной промышленности. Бобко П. С., Дзенелитовский А. И., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 759—763

СВ, образующиеся при переработке природных солей на калийные удобрения и Na₂CO₃, характеризуются высоким солевым составом и не могут быть очищены ни одним из известных способов. Состав СВ и кол-во их, а также твердых отходов калийной промышленности зависит от состава перерабатываемых солей и характера технологич. процесса. При произ-ве Na₂CO₃ на 1 т продукта образуется 11,5 м³ (13,6 г) дистилляционной жидкости состава (в %): NaCl 6,33, NH₄OH 0,01, Ca(OH)₂ 1,27, CaCO₃ 1,33, Mg(OH)₂ 0,06, Fe₂O₃ + Al₂O₃ 0,29, CaCl₂ 7,60, в-ва, нерастворимые в HCl, 0,05; H₂O 83,06. Сброс СВ без предварительного осветления в кол-вах, превышающих допустимые конц-ии отдельных примесей, отрицательно сказывается на протекании биохимич. процессов, а засоление поверхностных вод может повлечь вредное засоление эксплуатируемых подземных водоносных горизонтов. Для решения проблемы сброса СВ рекомендуется: 1) разработка новых и улучшение существующих технологич. схем переработки сырья, сокращение потерь произ-ва и получение отходов по возможности в твердом виде; 2) складирование твердых отходов и использование их для закладки выработанных пространств соляных рудников; 3) сброс СВ в поверхностные водотоки и водоемы после предварительной очистки; 4) сброс СВ после предварительной очистки и обработки в подземные поглощающие горизонты.

П. Кандзас
78137. Некоторые физико-химические свойства сточных вод производства синтетического каучука (СК). Иванов В. А., Сб. тр. Воронежск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 1, 37—46

Изучены электропроводность, поверхностное натяжение, вязкость и плотность СВ от произ-ва дивинилового и дивинилстирольного синтетич. каучука. Установлено, что физ.-хим. свойства СВ зависят от конц-ии и характера присутствующих органич. в-в, что дает возможность качественно судить о составе сбрасываемых СВ. Б. Краснов

78138. Исследование электропроводности и поверхностного натяжения основных комплексов сточных вод производства синтетического каучука (СК). Иванов В. А., Сб. тр. Воронежск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 1, 47—52

Приведены результаты опытов по изменению во времени (5—10 суток) электропроводности (Э) и поверхностного натяжения р-ров ряда в-в, находящихся в СВ от производства синтетич. каучука (этиловый спирт, стирол, ацетальдегид, хлоропрен, этилбензол), взятых в конц-ии 1 мл/л каждое. Определения проводились как в солорасторах, так и в присутствии 100 и 500 мг/л некаля (I). Э солорасторов в закрытых сосудах изменяется относительно слабо, в открытых же — она заметно возрастает. Аналогичные опыты, проведенные в присутствии I, показали меньшее возрастание Э за то же время. Сделан вывод о стабилизирующем влиянии I на указанные органич. примеси СВ, и раздельной очистке СВ, содержащих и не содержащих I. М. Лапшин

78139. Биохимическая очистка сточных вод от процессов дубления кожи. Мак-Карти, Розентал (Lawrence Experiment Station. Biological treatment of tannery wastes. McCarthy Joseph A., Rosenthal Barnett L.), Public Works, 1957, 88, № 12, 82—83 (англ.)

Проведены результаты опытов по обработке бытовых СВ, содержащих до 60% СВ от процессов дубления кожи. Промышленные СВ имели БПК₅ 1000 мг/л (максимум 2500), pH 12; конц-ия сульфидов > 100 мг/л. Промышленные СВ предварительно обрабатывали дымовыми газами. При доведении pH до 8,9 (оптимальное значение) наблюдалось снижение конц-ии (в %): Ca²⁺ на 80, сульфидов на 60, БПК₅ на 25. Для подготовки биофильтра (высота 1,8 м) на него сначала давали бытовую СВ, а затем постепенно увеличивали в ней примесь обработанной промышленной СВ. По созреванию биофильтра на него была дана нагрузка смеси СВ в 1,03 м³/м² в сутки, которая после 2 недель работы была удвоена. В этих условиях снижение БПК достигало 75%. С введением рециркуляции (кратность 1:1) снижение БПК (при той же нагрузке) достигло 90%. Через несколько недель нагрузка была повышена еще вдвое. При этом наблюдалось снижение БПК с 590 до 52 мг/л; конц-ии S²⁻ с 58 до 0 мг/л; конц-ия N нитритов и нитратов в очищ. СВ составляла 1,5 и 0,5 мг/л. Повышение кратности рециркуляции с 1:1 до 3:1 существенных изменений не внесло. Одновременно были проведены опыты по обработке одних промышленных СВ в аэротенке с добавкой фосфатов. При времени аэрирования СВ 12 час. наблюдалось снижение БПК на 90% (при исходной величине 1360 мг/л). Конц-ия активного ила поддерживалась в пределах 7 г/л. С. Конобеев

78140. Проблема сточных вод кожевенного производства. Прайс (Problem odpadnih voda u kožarstvu. Prajs Tibor), Koža i obuća, 1957, 6, № 7, 237—241 (серб.-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Рекомендуется очистка СВ путем хим. осаждения, на полях фильтрации, биохим. совместно с бытовыми СВ (5—10%). Возможно использование для полива в с. х. З. Лебедев

78141. Опытная станция по очистке промышленных сточных вод заводов British Celanese Ltd. Грин (Experimental work on the treatment of the British

Celanese Ltd. trade waste. Greene G.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1957, № 2, 116—122 (англ.)

СВ содержат отходы текстильного произ-ва, произ-ва пластиков и других хим. продуктов. Характеристики СВ (в мг/л): БПК₅ 300—500, грубодисперсные примеси 90, NH₃ свободный 1,0, NH₃ альбуминоидный 1,9; pH 7—8. Расход промышленных СВ 22 200, бытовых СВ (для совместной очистки) 33 300 м³/сутки. Опытная станция включала 2 первичных отстойника, 4 биофильтра (Б), 4 вторичных отстойника, 2 резервуара для рециркуляции. Возможные схемы очистки: 1) одноступенчатое фильтрование без рециркуляции, 2) одноступенчатое фильтрование с рециркуляцией (1:1), 3) двойное перемежающееся фильтрование. Опыты показали, что при нагрузке на Б 0,73 м³/м² в сутки относительная вероятность получения очищ. СВ с БПК₅ 14,9 и 19,9 мг/л составляет (соответственно): для 1-й схемы 81,5 и 96,3, для 2-й 82,3 и 96,2, для 3-й 89,1 и 97,7. Отмечено преимущество периодич. орошения (через 30 мин.) Б по сравнению с непрерывным. При обработке смеси СВ в аэротенке наблюдалось вспухание активного ила и наличие в нем *Sphaerotilus natans*, как преобладающего организма. Загрузка Б клинкером (крупность 2,5—10 см) дает несколько лучшие результаты, чем загрузка гравием (крупность 3,7—6,25 см). С. Конобеев

78142. Вопросы биотермической ферментации городских отходов в Польше и за границей. Линовский (Zagadnienie biotermicznej fermentacji odpadków miejskich za granicą i u nas. Linowski Zygmunt), Gaz, woda i techn. sanit., 1958, 32, № 2, 85—88 (польск.)

Обзор. Библ. 17 назв.

78143 П. Конструкция отстойника. Галандак (Clarifier construction. Galandak John) [Grave Tank & Mfg. Co., Inc.]. Пат. США 2781911, 19.02.57

Рекомендуется конструкция круглого отстойника (О) диам. 15—30 м с глубиной 3—4,5 м. В центральной верхней части О находится стальной расширяющийся книзу, но не доходящий до дна О конус, жестко скрепленный с расположенным внутри него металлич. цилиндром. В нижней части цилиндра жестко закреплен второй цилиндр, опускающийся в придонную центральную часть О. В центре О проходит ось, на которой вращаются скребки и мешалка. Конус и цилиндры жестко скреплены металлич. тросами с 12 радиальными перфорированными лотками для сбора осветленных СВ. СВ поступают в межколыцевое пространство на стыке двух цилиндров и проходят в верхний цилиндр. Вращающаяся над нижним цилиндром мешалка засасывает осадок через нижний цилиндр, в который через специальный фидер подаются коагулянты. Осадок, перемешиваясь в верхнем цилиндре, поступает через его верхнюю стемку в конус. Смесь СВ и осадка движется затем вниз, выходит за пределы конуса и, наконец, поднимается к сборным радиальным лоткам. В периферийной части О происходит разделение осветленных СВ и осадка. Последний находится во взвешенном состоянии вследствие восходящего потока жидкости. Часть осадка циркулирует и подсымывается в нижний цилиндр. Наиболее тяжелая часть осадка попадает в центральный приямок и отводится в иловую шахту. С. Конобеев

78144 П. Вращающийся распределитель реактивных действия для очистки сточных вод. Ноулс (Rotary liquid distributor of a reaction driven type for the treatment of waste liquids. Knowles John H.) [Dorr-Oliver Inc.]. Пат. США 2779732, 29.01.57

Распределитель для биофильтров (Б), работающих при сверхвысоких гидравлич. нагрузках (до 400—

600 м³/сутки), состоит из 4 взаимно перпендикулярных стальных рукавов, вращающихся под реактивным действием жидкости, вытекающей из боковых удлиненных отверстий, расположенных в различном числе по обеим сторонам рукавов. Отверстия снабжены дефлекторами, создающими веерообразную струю. В зависимости от расхода СВ размер отверстий может изменяться. СВ подается снизу в центральную трубу, оголовком которой является ось вращения распределителя. Б с сверхвысокой нагрузкой может быть использован в схеме, включающей первичный отстойник, резервуар-смеситель (РС), Б с рециркуляцией СВ, вторичный отстойник (ВО) и метантенк. Рециркуляция СВ осуществляется через РС; из него же отводится смесь ила и СВ во ВО. Очищ. вода сбрасывается из ВО. Часть ила из ВО возвращается в РС, часть вместе с осадком из первичного отстойника идет в метантенк. Несмотря на интенсивность аэрирования и окисления СВ в Б с сверхвысокой гидравлич. нагрузкой не образуется биологич. пленки; окислительные процессы в основном протекают в РС и в емкостях, следующих за Б. Отношение расхода рециркулирующих СВ к расходу исходных СВ может достигать 40:1.

С. Конобеев
78145 П. Обработка бытовых сточных вод. Келли, Кивари (Sewage treatment. Kelly Earl M., Kivari Arthur M.) [Process Engineers Inc.]. Пат. США 2779730, 29.01.57

Предлагается схема установки для биохим. очистки СВ изолированных промышленных объектов, учреждений и небольших населенных пунктов, СВ которых подвержены резким качеств. и колич. колебаниям во времени. В состав установки входят отстойник, биофильтр и метантенк. Рециркуляцию СВ возможно осуществлять по 3 схемам: через отстойник; через обводную линию, минуя отстойник; одновременно через обводную линию и отстойник. Включение различных схем рециркуляции осуществляется с помощью трехходовой задвижки на напорной линии насоса. Предусмотрено устройство для поддержания постоянства напора СВ, поступающих на биофильтр. Осадок, собирающийся в отстойнике, гидростатически выдавливается в метантенк.

С. Конобеев
78146 П. Обработка промышленных сточных вод. Браун, Гант (Waste water treatment. Brown Kenneth M., Gantt James E.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2773003, 4.12.56

Рекомендуется схема очистки СВ нефтеперерабатывающих з-дов, предусматривающая возможность замкнутого оборота очищ. СВ в технологич. процессе. Из СВ, содержащих H₂S, NH₃, меркаптаны, цианиды и фенолы, сначала отгоняются летучие продукты. Отходящие газы сжигаются. Часть СВ, освобожденная от летучих органич. примесей, поступает в колонну с очищ. продуктами для полимеризации, которые извлекают из СВ фенолы (последние являются ингибиторами процесса полимеризации). Отходящие из колонны практически чистые СВ (содержащие лишь небольшие кол-ва неорганич. примесей) подаются в колонну промывки сырых продуктов для полимеризации, из которых они удаляют H₂S и NH₃ (ухудшающие работу катализатора). Другая часть СВ, освобожденная от летучих органич. примесей, используется для разбавления кислых продуктов отгона каталитич. крекинга. Общий сток загрязненных СВ затем снова поступает на отгонку.

С. Конобеев
78147 П. Катафоретическое удаление загрязнений из жидкостей. Уидмер, Гринфилд (Cataphoretic separation of impurities from liquids. Widmer Alfred Emil, Greenfield Eugene Willis) [Anaconda Wire and Cable Co.]. Пат. США 2762770, 11.09.56

Предложены способ и аппаратура для электрофоретич. сепарации кол. металлич. частиц из СВ от медно-вольфрамовых станков. Способ состоит в двухступенчатой обработке СВ постоянным электрич. током плотностью 0,015—0,00015 а/см² в 1-й и 0,007—0,000015 а/см² во 2-й ступени при напряжении 45—65 в. Обычная емкость ванны ~ 227 м³ при напряжении 55 в и токе 250 а. Степень извлечения меди 67—75%. Ванна состоит из открытого цилиндрич. резервуара (Р), снабженного сверху периферийным переливным желобом. В Р установлены 9 питающих катодных труб, концентрически расположенных внутри цилиндрич. анодов. Р снабжен бетонным дном, имеющим наклон в сторону дренажного спуска. СВ подается в Р по трубам, соединенным с питающими катодными трубами. Под влиянием электрич. тока взвешенные в СВ частицы перемещаются к одному из полюсов, образуя при этом более крупные агрегаты. Агрегирование ускоряется барботажем воздуха через цилиндрич. аноды. После электрич. обработки вода через переливной желоб поступает в отстойник. Осветленная вода может быть повторно использована.

Ю. Скорецкий

См. также: Анализ: Na+ 77143, 77200, 77201; K+ 77200, 77201, 77204, 77205; Mg+ 77191, 77192, 77273; Al³⁺ 77162, 77232, 77233; Fe 77275—77277; SO₄²⁻ 77320—77322; Cl- 77327; Cl₂ 77359. Титрование комплексоном III 77185, 77189; электрохроматография ионов 77163. Св-ва примесей: система: Fe₂O₃—SiO₂—H₂O 76665. Иониты: 76871, 76875, 76879, 77936. Коррозии котлов 78021; подземных трубопроводов 78081. Утилизация и удаление отходов: сульфитные щелока 79920. Аппаратура и к.-н. приборы: автоматич. анализаторы питательной и котловой воды 77983. Техника безопасности 78152

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий

78148. Техника безопасности в химической промышленности. Уэбстер (Safety in the chemical industry. Webster A.), Chemistry and Industry, 1958, № 18, 502—506. Discuss., 506—507 (англ.)

Обзор мероприятий по технике безопасности при транспортировке и хранении различных химикатов (ХК). Рассмотрены вопросы выбора тары, маркировки ее, инструктажа лиц, транспортирующих ХК, размещения ХК в вагонах и на складах, а также оборудования складов с точки зрения пожарной безопасности.

В. Сильковский

78149. Техника безопасности на современном химическом заводе. Бромли (Safety in a modern chemical factory. Bromley R. D.), Chem. and Process Engng, 1958, 39, № 4, 114—116 (англ.)

При внедрении на з-де по произ-ву стеаринов и олефинов непрерывного процесса селективной сепарации р-рителей жирных к-т (CH₃ОН и др.) введены меры защиты в связи с токсичностью и пожарной опасностью CH₃ОН. 1. Установлен детектор метанола, производящий автоматически круглосуточно, каждые 108 сек., анализ пробы воздуха в 10 точках з-да (через 18 мин. для одной точки). При повышении конц-ии паров CH₃ОН в воздухе до 200 мл/м³ включается световой и звуковой сигналы, при конц-ии 1000 мл/м³ непрерывно звучит тревожная сирена. 2. Кроме общей автоматич. пожарной сигнализации, опасные в пожарном отношении помещения снабжены системой труб с плавкими звеньями, открывающимися при достижении определенной т-ры для выпуска в помещение СО₂. 3. Принято снабжение рабочих

двумя комплектами спецодежды, причем запасы защитной одежды, обуви, очков, резиновых сапог, поясов и других предметов хранятся в разных точках а-да для аварийного использования. В результате на а-де второе понижено число несчастных случаев: с 26 в 1955 г. до 8 в 1957 г. Ю. Скореецкий

78150. Санитарные условия и отравления на заводах Японии. Харасима Сусуму, Кобунси, 1958, 7, № 1, 36—40 (японск.)

78151. Техника безопасности при употреблении химикалий. Аллен (Safety in the use of chemicals. Allen H.), Chem. and Process Engng, 1958, 39, № 4, 117—119 (англ.)

Обзор токсич. свойств аминов, фторидов, алкилмеркаптанов и йода. Указаны способы защиты рабочих от поражения указанными в-ми (обеспечение спец-одеждой, нейтрализующими р-рами для оказания первой помощи, вентиляция помещений, применение спец. контейнеров для хранения в-в и т. п.). В. Синьковский

78152. Специфические меры по технике безопасности на малых станциях очистки сточных вод. Шорт (Small plant safety hazards. Short Frank), Sewage and Industr. Wastes, 1958, 30, № 1, 93—94 (англ.)

78153. Лаборатории для работы с радиоизотопами. Шанце (Laboratorien für Radioisotope. Schanze Ulrich O.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 10, 645—651 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены особенности оборудования, приемов работы и мер защиты в лаборатории для работы с радиоизотопами. В. Левин

78154. Рентгенологическая картина органов грудной клетки у шахтеров при остром отравлении газами, образующимися в результате взрывов в подземных рудниках. Грынчаров, Савов (Рентгенови находки в гръдните органи на миньори при остро отравяне с експлозивни газове в подземните рудници. Грынчаров Кирил, Савов Христо), Изв. Мед. ин-ти Бълг. АН, 1957, кн. 14, 465—486 (болг.; рез. русск., франц.)

На основании рентгенологич. изучения 40 случаев острого отравления нитрозными газами (НГ) сделан вывод о наличии 2 степеней острого отравления НГ: 1) острая эмфизема легких и незначительные изменения сердца. 2) отек легких, компенсаторная, иногда интерстициальная, медиастинальная или тканевая эмфизема, расширение сердца, изменения миокарда, проходящие по мере исчезновения изменений в легких. Подчеркнута важность рентгенологич. исследования грудной полости для диагностики отравления НГ. Из резюме авторов

78155. К гигиенической оценке общетоксического действия сернистого газа. Литкенс В. А., Сакимья А. В. В сб.: Вопр. гигиены труда, профессиональной патологии и токсикологии в пром-сти Свердл. обл. Свердловск, 1955, 160—172

78156. Анализ подземного воздуха. Кашоли (Testing the underground air. Cascioli A. F.), Safety Mainten., 1957, 114, № 4, 44—47, 52 (англ.)

Кратко описаны методы контроля воздушной среды в локах, колодцах и других подземных сооружениях для обеспечения безопасности работы (определение O_2 , CO , H_2S , NH_3 , бензина, CO_2 и др.). Рекомендуется выделить спец. инспектирующие бригады для обследования состояния воздушной среды в подземных сооружениях, аварийные бригады, спец. инженерно-технич. персонал для произ-ва анализа воздуха, установления источников его загрязнения и др. Т. Соловьева

78157. Техника безопасности при обращении с безводным аммиаком. Таккер, Дайер (Anhydrous ammonia safety. Tucker Paul W., Dyer A. F.),

Agric. Ammonia News, 1958, 8, № 2, 29—32 (англ.)

В дополнение к правилам хранения и обращения с жидким безводным NH_3 приводятся замечания по изготовлению, оборудованию и эксплуатации хранилищ NH_3 и соединительных трубопроводов. Показано преимущество окраски хранилищ белой глянцевой краской для уменьшения действия солнечных лучей, вызывающих увеличение давления паров NH_3 . В. Синьковский

78158. О влиянии кварцсодержащей пыли в атмосферном воздухе на органы дыхания. Гольдберг М. С., Ж. гигиены, эпидемиол., микробиол. и иммунол. (Чехосл.), 1957, 1, № 3, 230—242

При рентгенографич. обследовании 285 детей (возраст 8—12 лет), проживающих в 2 км от тепловой электростанции (суточный выброс в атмосферу 800 т летучей золы и 350 т SiO_2 , 74,5% частиц пыли $< 10 \mu$), в 24,3% случаев определены изменения корней легких, в 17,6% — корневые и легочные изменения, в 16,8% — выраженные изменения в корнях и ткани легких, стоящие на грани силикоза. Наибольший процент легочных изменений отмечен у детей, постоянно проживающих в данном районе. При повторном обследовании (через 3,5 г.) фиброзные изменения в легких отмечены у 53,5%. Рекомендовано: проведение оздоровительных мероприятий для детей, проживающих в р-нах, загрязняемых выбросами ТЭЦ (детские площадки, санатории, лесные школы и др.); оборудование ТЭЦ мощными золоуловителями (коэф. очистки $\leq 98\%$) и высокими трубами (120—150 м); введение дополнительного показателя качества очистки выбросов в виде коэф. улавливания свободной SiO_2 ; систематич. определение содержания SiO_2 в воздухе. Библ. 56 назв. Т. Бржевская

78159. К вопросу о баритнозе. Румянцев Г. И., Гигиена и санитария, 1958, № 4, 17—21 (рез. англ.)

На предприятиях, применяющих барит (I) и сернокислый барий (II), в воздухе рабочих помещений обнаружена пыль I и II (до 313 mg/m^3). При рентгенографич. обследовании работающих у 7 из 24 выявлено заболевание легких типа пневмокониоза — баритноз (правильная диагностика затрудняется высокой контрастностью I). При однократном интратрахеальном введении I и II белым крысам (60 и 40 мг на 100 г веса животного) гистологически через 8 месяцев обнаружены начальные явления фиброза, диффузная инфильтрация стенок бронхов, явления перибронхиального и периваскулярного склероза, отек вокруг мелких кровеносных сосудов и др. При ингаляционных заправках (ежедневно по 1 часу при конц-ии 250—300 mg/m^3 в течение 6 месяцев) наблюдалось диффузное утолщение межальвеолярных перегородок, инфильтрация их круглыми клетками и гистиоцитами, выраженная р-ция перибронхиального лимфатич. аппарата. Выказано мнение, что в начале воздействия пыли I и II на работающих имеет место механич. запыление легких, в поздние сроки — слабый пневмокониоз. Рекомендовано установить гигиенич. норму допустимого содержания пыли I и II в воздухе рабочих помещений, близкую к предельно допустимой конц-ии кварцсодержащей пыли. Библ. 8 назв. Т. Бржевская

78160. Техника безопасности при работе с металлической ртутью в лаборатории. Брукс, Холмс (The control of mercury metal in the laboratory. Brooks R. O., Holmes A. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1958, N MED/R 2350, 19 pp., ill.) (англ.)

78161. Влияние некоторых органических соединений ртути на орган зрения. Мельникова Н. Д. В сб.: Материалы по вопр. гигиены труда и клиникой проф. болезней, Горький, 1957, 87—93

При офтальмологич. исследовании 22 больных с

токсикацией металлоорганич. соединениями Hg (4 легкой, 10 средней и 8 тяжелой формы) у 15 человек обнаружено нарушение темновой адаптации (ТА) (в основном при интоксикации средней тяжести), у 5 человек — изменение цветовых границ поля зрения. При изучении хронаксии отмечено извращение хода кривой (увеличение флюктуаций, замедленное наступление фаз стабилизации, удлинение хронаксии). Автор подтверждает мнение о центральном характере изменений световой чувствительности. Подчеркивается стойкость изменений ТА при ртутной интоксикации, что может быть использовано для оценки динамики заболевания и эффективности лечения. Библ. 11 назв. Т. Бржевальская

78162. Об изменениях сердца при хронической интоксикации органическими соединениями ртути по данным электрокардиографии. Лащенко П. С. В сб.: Материалы по вопр. гигиены труда и клин. проф. болезней. Горький, 1957, 73—85

При электрокардиограф. исследовании 52 больных с хронич. и подострой интоксикацией органич. соединениями Hg (стаж работы с Hg у 24 человек < 1 г., у 18 1—5 лет, у 10 > 5 лет) у 36 человек обнаружено снижение вольтажа зубца Т, у 13 инверсия его, у 21 появление гигантских остроконечных Т в грудных отведениях (особенно своеобразных в случаях подострой интоксикации Hg), что сочеталось с изменениями предсердного комплекса, смещением ST-интервала, изменениями атриовентрикулярной и вентрикулярной проводимости, нарушением ритма сердечных сокращений. Указанные явления объясняют нарушением экстракардиальной регуляции сердечной деятельности, токсич. поражением проводниковой системы и миокарда. Подчеркивается стойкость большей части обнаруженных изменений. Электрокардиограф. исследование рекомендуется для диагностики поражений сердца при интоксикации органич. соединениями Hg и для целей трудовой экспертизы. Библ. 18 назв. Т. Бржевальская

78163. Исследование промышленного отравления свинцом. П. Быстрый метод определения свинца в крови. Тамори, Сузканз, Окада, Посида, Фудзиси, Югэ, Игаку то сэйбугаку, Med. and Biol., 1955, 37, № 4, 151—154 (японск.)

78164. Определение малых количеств тетраэтилсвинца и свинца в воздухе. Гернет Е. В., Научн. работы хим. лабор. Горьковск. н.-и. ин-т гигиены труда и проф. болезней, 1957, сб. 6, 5—16

Для поглощения $Pb(C_2H_5)_4$ (I) воздух протягивается со скоростью 10 л/мин через газовой абсорбер с 0,5%-ным спирт. р-ром J. Для отделения аэрозоля Pb от I к входной трубке поглотительного прибора присоединяется воронка с бумажным беззольным фильтром. Для растворения Pb фильтр обрабатывают 5 мл горячего 3%-ного р-ра HNO_3 , промывают 1%-ным р-ром HNO_3 , H_2O и всю жидкость сливают в колориметрич. пробирку. Поглотительный р-р из газового абсорбера выпаривают досуха, при этом I разрушается, J и C_2H_5OH удаляются. Осадок (соль Pb) растворяют в 5 мл HNO_3 (1:100) и переводят в колориметрич. пробирку. Колич. определение соли Pb производят колориметрически по р-ции с дитизоном. Описаны три модификации этого метода (одноцветная окраска, титрометрич.-экстракция, смешанная окраска), их преимущества и недостатки, способы получения и очистки применяемых реактивов. Приведены калибровочные кривые для стандартных р-ров Pb при определении соли Pb на фотометре ФМ. Ошибка метода 1—13% при конц-ях Pb 1—7 мкг. Приведена методика визуального определения Pb в виде дитизоната, а также метод определения 1—5 мкг Pb в присутствии значительных кол-в солей. Библ. 17 назв. Т. Соловьева

78165. Технические и медицинские меры профилактики воздействия свинца при открытой закалке и горячем свинцевании проволоки. Гальперин, Рейхенбах (Engineering and medical control of lead exposure in patent annealing and galvanizing of wire. Halperin Herman J., Reichenbach George S., Jr), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1957, 18, № 1, 55—58 (англ.)

Описано оборудование двух поточных линий обработки проволоки. Оригинальное решение конструкции вытяжных зонтов над закалочными ваннами с расплавленным Pb на одной из линий и использование защитных Al-экранов позволили снизить конц-ию паров Pb в воздухе с 0,15 до 0,05 мг/м³ и значительно уменьшить тепловое излучение. Приведены данные обследования состояния здоровья работающих. Отмечено снижение уровня содержания Pb в моче и крови у работающих после осуществления профилактич. мероприятий на новой поточной линии. Библ. 4 назв. Л. Еловская

78166. Отравление марганцем при производстве микроудобрений. Шюрман (Manganvergiftung bei der Herstellung von Spuren-Düngenmitteln. Schürmann D.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1956, 6, № 5, 106—108 (нем.)

78167. Протромбиновая функция печени при промышленном марганцевом отравлении. Вайштейн С. Л., Врачебн. дело, 1958, № 3, 297—298

У 16 из 26 больных хронич. интоксикацией Mn отмечена болезненность и увеличение печени, у 24 нарушение протромбиновой, у 22 антикоагулянт. функции печени. Динамич. протромбиновая проба функции печени рекомендуется для ранней диагностики отравления Mn. Т. Бржевальская

78168. Действие на организм пыли металлического кобальта. Каплун З. С., Врачебн. дело, 1957, прилож., 103—104

При медицинском обследовании 247 работающих с Со на произ-ве твердых сплавов обнаружено: поражение верхних дыхательных путей (ринит, ларингит, фарингит) у 117 человек, хронич. бронхит у 35, начинающийся пневмоклероз у 33, гипотония у 52. В эксперименте на крысах установлено, что при интратрахеальном введении Со доза 10 мг явилась абсолютно смертельной. Морфологически обнаружен отек легких, обширная острая токсич. пневмония, жировая дистрофия и некроз печеночных клеток, в почках — зернистая дистрофия извитых канальцев. После интратрахеального введения 5 мг Со через 6—8 месяцев — полнокровие капилляров альвеолярных перегородок, набухание мелких и средних сосудов, скопления лимфатической ткани вокруг сосудов, воспалительный процесс в бронхах и др. В печени часто жировая дистрофия. При интратрахеальном введении 3 мг Со и при ингаляционной заправке пылью Со (200 мг/м³ через день в течение 4 месяцев) отмечены те же изменения, но менее выраженные. Считают, что причиной бронхита и пневмоклероза у рабочих произ-ва твердых сплавов может быть воздействие пыли Со. Т. Бржевальская

78169. Сравнительная оценка некоторых методов определения бериллия и его соединений применительно к анализу воздуха. Быховская М. С., Гигиена труда и проф. заболевания, 1957, № 6, 49—53

Установлено, что наиболее чувствительными для определения Be в воздухе являются флуоресцентный метод с морином и колориметрич. с «бериллоном II». При применении трилона Б, как комплексобразователя, Be можно определить в присутствии Са, Mg, Fe, Zn, Al, Mn. Отмечена перспективность спектрографич. метода определения Be. Метод распределительной хроматографии на бумаге может быть применен как

полуколичественный. Аэрозоль Ве и его соединений поглощается на бумажный фильтр (снятая лента), скорость протягивания воздуха 8—10 л/мин. Пары Ве и его соединений поглощаются в 2 поглотительных прибора с пористой пластинкой № 2 с H_2O для растворимых соединений Ве или с 10% р-ром HCl для металлич. Ве и его нерастворимых соединений. Скорость протягивания воздуха 2—3 л/мин. Фильтры обрабатываются 2—3 раза по 5—10 мл H_2O или 10% р-ра HCl . При применении морина 1—5 мл пробы переносят в колориметрич. пробирки, стандартную шкалу строят от 0,05 до 0,5 γ Ве. В пробирки пробы и шкалы добавляют по 0,5 мл 10% р-ра трилона Б, нейтрализуют 10% р-ром $NaOH$ до слабо щел. р-ции по лакмусу, добавляют по 0,1 мл 0,02% р-ра морина. Через 10 мин. сравнивают интенсивность желтовато-зеленой флуоресценции пробы со стандартной шкалой при облучении фильтрованным ультрафиолетом. При применении «бериллона II ИРЕА» 1—5 мл берут в колориметрич. пробирки, стандартную шкалу строят от 0,2 до 4 γ Ве. В пробирки пробы и шкалы прибавляют по 0,5 мл 10% р-ра трилона Б, нейтрализуют 20% р-ром $NaOH$ (индикатор — бумажка конго), добавляют по 0,5 мл 0,02% р-ра «бериллона II». Через 5 мин. колориметрируют. Библ. 8 назв. Т. Соловьева

78170. Опасность бериллия для здоровья при его обработке. Брукс (Beryllium handling — reducing the health risk. Brooks R. O. R.), Nucl. Power, 1958, 3, № 23, 112—114 (англ.)

На основании 8-летнего опыта работы с Ве и его соединениями в н.-и. центре по атомной энергии в Харуэлле даны рекомендации по строительному проекту, внутренней отделке, монтажу пластин топливной системы реактора, по защитным ограждениям, захоронению отходов и контролю загрязненности. Приведена некоторая оценка пылящих и непылящих работ. Подчеркнута исключительная опасность попадания Ве и его соединений внутрь организма при вдыхании. В создании безопасных условий труда большое значение придается увлажнению воздуха и его очистке. Библ. 3 назв. Л. Елювская

78171. Клиника при отравлении мышьяком. Сидорова Л. И., Сб. тр. Бюро Гл. судебномед. экспертизы и Кафедры судебн. мед. Алма-Атинск. мед. ин-та, 1957, вып. 1, 46—47

На основании клинич. наблюдений над 250 отравившимися соединениями Аз установлено, что наиболее частыми симптомами отравления Аз являются: тошнота (90% случаев), боль в области желудка (80,8%), рвота (66%), головокружение (40,8%). Приведена частота и других реже встречающихся симптомов.

78172. Мероприятия по технике безопасности при использовании углеродистых эмульсий в текстильной промышленности. Касс (Sicherheitsmaßnahmen bei Verwendung kohlenstoffhaltiger Emulsionen in der Textilindustrie. Kass W.), Melland Textilber., 1956, 37, № 5, 590—593 (нем.)

78173. Гигиена труда и состояние здоровья женщин, работающих с бензолом. Каянович В. А., Кожевникова З. И., Миропольская И. Л., Михайлова Н. П., Фадеева А. И., Фомичева Д. Н., Гигиена труда и проф. заболевания, 1958, № 1, 26—31

При медицинском обследовании 100 женщин, занятых на произ-ве пиролиза керосина и имеющих контакт с бензолом (I) (конц-ии в воздухе рабочей зоны 0,05—0,1 мг/л), стаж в среднем 6—10 лет, возраст 20—49 лет, выявлены изменения в крови: снижение содержания гемоглобина в 41% случаев, уменьшение кол-ва эритроцитов (< 4 млн.) в 80%, цветной показатель и число ретикулоцитов на уровне верхней грани-

цы нормы, лейкопения с относительным лимфоцитозом, нейтропенией, моноцитопенией, эозинофилией, токсич. зернистость в 30%, число кровяных пластинок $< 150 000$ в 81%. Наиболее выраженные изменения крови отмечены у рабочих цеха очистки и ректификации (конц-ии I 0,004—0,43 мг/л). Со стороны половой сферы никаких изменений не отмечено. Нарушений беременности не наблюдалось. Однако в период лактации в 41,6% случаев дети отказывались брать грудь. В молоке обнаружен I (0,63—9,68 γ %). Рекомендуются механизация производственных процессов, герметизация оборудования, улучшение вентиляции, динамич. медицинское наблюдение за работающими, стационарное обследование и лечение, запрещение использования труда кормящих матерей и др. Библ. 14 назв. Т. Бржевальская

78174. К вопросу о костномозговом кроветворении при хронической интоксикации бензолом. Омельяненко Л. М., Гигиена труда и проф. заболевания, 1958, № 1, 35—40

У 90 больных с хронич. интоксикацией бензолом в пунктате костного мозга в большинстве случаев обнаружено уменьшение (иногда увеличение) числа миелокариоцитов, гипоплазия (вплоть до аплазии), задержка созревания элементов всех трех ростков мозга, признаки дегенерации, увеличение кол-ва плазматических, ретикулоэндотелиальных, иногда лимфоидномонотитарных клеток, уменьшение кол-ва (в тяжелых случаях полное исчезновение) мегакариоцитов. Если в периферич. крови наблюдалось пониженное число ретикулоцитов, то в костном мозге их содержание повышалось. Изучение костномозговых пунктатов рекомендуется как важный метод динамич. наблюдения за эффективностью лечения бензольной интоксикации. Библ. 10 назв. Т. Бржевальская

78175. К вопросу о клинике хронических интоксикаций бензолом. Розенцвит Г. Э., Гигиена труда и проф. заболевания, 1958, № 1, 41—45

При систематич. медицинском обследовании 150 больных установлено, что ранним клинич. проявлением хронич. интоксикации бензолом (I) (часто до появления изменений в периферич. крови) являются функциональные нарушения ЦНС (неврастения, синдром с вегетативной дисфункцией, которые могут прогрессировать и переходить в токсич. энцефалопатию) и через 1—2 года после прекращения контакта с I, а также периферич. нервной системы (тонич. вегетативно-сензитивные полиневриты). Рекомендуются обязательные периодич. медицинские осмотры рабочих, имеющих контакт с I, невропатологом.

78176. Опасность для здоровья химических средств защиты растений. Бер (Gesundheitgefährdung durch chemische Pflanzenschutzmittel. Bär Friedrich), Ann. Schädlingskunde, 1956, 29, № 6, 85—87 (нем.)

78177. Острое экспериментальное отравление фторорганическими инсектицидами. Росина, Селеский, Врбовский (Akúta experimentální otrava organofosforovými insektidmi. Rosival L., Selecký F. V., Vrbovský L.), Bratisl. lékař. listy, 1958, 1, № 3, 151—160 (словацк.; рез. русск., нем., англ., франц.)

В опытах на животных (6000 мышей, 800 крыс, 32 кролика, 30 морских свинок, 4 собаки) исследована токсичность 90%-ного и 86%-ного малатиона (I), этипиратиона (II), метилшаратиона (III), параксикона, оксостокса (IV), изосистокса, потасана, препаратов 1817-008А, 1817-009, хлоритона (V), Е-605, экзатокса, пестоса-III, метасистокса (VI) при различных способах введения в эрифоре, пропиленгликоле, растительном масле и различных суспензиях. Наименее токсичными оказались I и V. III и VI соответственно менее токсич-

ны, чем II и IV. 86%-ный I более токсичен, чем 80%-ный. Пропиленгликоль повышал, а растительное масло снижало токсичность инсектицидов. При многократном введении фосфорорганич. инсектицидов отмечено повышение чувствительности к ним. Библ. 33 назв.

Т. Бржевская
78178. Снятие лакокрасочных покрытий в парах органических растворителей. Порчик (Vapor stripping of stop-off coatings. Jorgczyk Edward R.), Metal Finish., 1957, 55, № 10, 63—64 (англ.)

Указывается, что применение хлористого метилена вместо обычных органич. р-рителей для снятия лакокрасочных покрытий резко снижает стоимость операции, а также улучшает условия труда в лакокрасочных цехах ввиду невоспламеняемости хлористого метилена, отсутствия неприятного запаха и малой токсичности его паров.

Л. Уваров
78179. Процесс диазотирования с точки зрения охраны труда. Асчик (Proces dwuazowania amru z punktu widzenia ochrony pracy. Ascik Kazimierz), Przem. włókienniczy, 1955, 9, № 9, 423—425 (польск.)

Шмай
78180. Вредные красители и осветлители. Шмай (Szkodliwe barwniki i środki klarujące. Szmał Edward), Szkło i ceram., 1958, 9, № 3, 66—71 (польск.)
Рассмотрено токсич. действие ряда красителей и осветлителей, используемых в стекольной промышленности (Sb_2S_3 , As_2O_3 , $NaNO_3$, KNO_3 , $Ca(NO_3)_2$, $KClO_3$, $Na_2Cr_2O_7$, криолита, CaF_2 , Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6 , желтого и белого фосфора, соединений Cd, Mn, Cu, Ni, Se). Приводятся предельно допустимые конц-ии пыли и паров указанных в-в, рекомендуется ряд профилактич. мероприятий: герметизация аппаратуры, механизация процессов, вентиляция, средства индивидуальной защиты и меры личной гигиены.

Л. Седов
78181. Санитарно-гигиенические условия труда при производстве и применении бензантрона и воздействие его на состояние здоровья работающих. Пискунова В. Г., Анатовская В. С., Нерубенко А. Б., Эрман М. И., Данилов В. И., В сб.: Вопр. гигиены труда и проф. заболеваний в торнорудн., хим. и машиностроит. пром-сти, Киев, Госмедиздат УССР, 1958, 66—71

В воздухе цеха бензантрона (I) обнаружена пыль I в конц-ии 0,001—3,57 мг/л (последняя при измельчении продукта). Лица с интоксикацией I жаловались на общую и мышечную слабость, головные боли, депрессию, диспепсию, пигментацию кожи, отсутствие аппетита, похудание, боли в правом подреберье и эпигастриальной области, диспепсия. Явления. Об объективно установлено: в начальном периоде интоксикации I — дерматит, атрофия и пластичное шелушение кожи, гепатит, хронич. гастрит со снижением секреторной функции желудка, дистрофия миокарда, брадикардия, артериальная гипотония, со стороны ЦНС — выраженный астенич. синдром, изменение сухожильных рефлексов и др. В период нарастания интоксикации в крови обнаруживался ацетилхолин, исчезающий по мере выздоровления. Рекомендовано: механизация процесса загрузки и выгрузки аппаратов, оборудование местной вентиляции, замена фильтр-прессов вакуум-фильтрами с местной вентиляцией, механизация транспорта продуктов в герметичной таре. Осуществление части указанных мероприятий улучшило условия труда и снизило заболеваемость работающих.

Н. Соловьев
78182. Количественное определение бензантрона в воздухе. Коган И. Б., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 291—293

Предложено 3 метода. Колориметрич. метод определения бензантрона (I) основан на р-ции I с конц. H_2SO_4 . Образующаяся оранжево-красная окраска

устойчива в течение ряда месяцев. Максим. окраска возникает при добавлении к 1 ч. р-ра I в CH_3OH 2 ч. конц. H_2SO_4 . Чувствительность метода 2 γ I в 3 мл р-ра, точность ± 10—15%. При больших конц-иях I (3—5 γ/л) отбор проб воздуха производится в эвакуированные сосуды, при малых (0,5—1 γ/л) исследуемый воздух просасывается через аллонж с гигроскопич. ватой, обработанной CH_3OH , со скоростью 10 л/мин. Шкала готовится из стандартного р-ра I в CH_3OH с постоянной разницей в 15%. Колориметрирование удобно производить в диапазоне конц-ий 2—20 γ I в 3 мл р-ра. В основу полярографии. метода определения I положена способность карбонильной группы I востанавливаться на капельно-ртутном электроде. Полярографирование производится в 80%-ном р-ре CH_3OH с основным электролитом 0,1 н. H_2SO_4 ; O_2 удаляется из исследуемого р-ра током H_2 в течение 30 мин. Потенциал полуводны I равен 0,9 в. Приведена полярограмма I, график зависимости силы тока от конц-ии I, служащий для колич. определения I. Флуоресцентный метод определения I основан на способности спирт. р-ра I в конц. H_2SO_4 флуоресцировать при освещении ртутно-кварцевой лампой со стеклом Вуда красно-оранжевым цветом. Интенсивность свечения пропорциональна конц-ии I. Чувствительность метода 0,02 γ. Указано, что бромбензантрон также окрашивает конц. H_2SO_4 в вишнево-розовый цвет, флуоресцирует оранжево-желтым цветом и может быть определен колориметрически (чувствительность 2 γ) флуоресцентным методом (чувствительность 0,07 γ) и полярографически (чувствительность метода 50 γ). **Т. Соловьева**

78183. Реакция пентахлорфенола с 4-аминоантипирином. Бенце, Пleshкова (Reakcja pentachlorofenolu so 4-aminoantypirynom. Predbežné oznámenie. Bencze K., Plešková A.), Chem. zvesti., 1957, 11, № 10, 621—625 (словацк.; рез. русск., нем.)

Описан механизм р-ции пентахлорфенола (I) с 4-аминоантипирином и микрометод определения I в биологич. материале. Приведены абсорбционные спектры образующегося антипиринового красителя (синего цвета), а также калибровочные кривые I. Библ. 12 назв.

Т. Бржевская
78184. Безопасность и гигиена труда. Производство ароматических веществ. Гарсия-Перес (Seguridad e higiene del trabajo. La fabricación de perfumes y esencias odorantes. García Pérez José). Ion, 1956, 16, № 179, 392—394 (исп.)

78185. Средство для уничтожения запаха раздражающих веществ. Монкрифф (Behaviour of a commercial anti-odorant in respect of four odorous irritants. Moncrieff R. W.), Manufact. Chemist, 1958, 29, № 2, 59—62 (англ.)

Изучалась способность средства (C) для уничтожения неприятных запахов (CH_3CO)₂O, CH_2O , NH_3 и $(C_2H_5)_3N$. Показано, что в комбинации с адсорбентом (активированный уголь, силикагель) C эффективно нейтрализует запахи (CH_3CO)₂O и CH_2O , в значительной степени $(C_2H_5)_3N$ и совершенно не влияет на запах NH_3 . Средство представляет собой тонкую эмульсию пахучих в-в, большинство из которых является маслами. Отмечается, что предполагаемый механизм нейтрализующего действия C заключается в смешении удаляемого неприятного запаха с запахом C, причем получается новый нераздражающий запах.

В. Сяньковский
78186. Влияние токов сверхвысоких частот на орган зрения. Кудрявцева С. В., Тр. Научн. сессии Ленингр. н.-и. ин-та гигиены труда и профзаболеваний, посвящ. итогам работы за 1955 г. Л., 1958, 21—26

78187. Обзор по очистке воздуха за 1954—1955 гг. Томас (Air pollution review 1954—1955. Thomas

Moyer D.), *Industr. and Engng Chem.*, 1956, 48, № 9, Part 1, 1522—1527 (англ.)

78188. Роль санитарных инженеров в проведении исследовательских работ по борьбе с загрязнением атмосферы. — (Possible contributions by sanitary engineers to air pollution research. —), *J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs*, 1958, 84, № 1, Part 1, 1540—1—1540-6. (англ.)

Характеризуется роль санитарных инженеров в области борьбы с загрязнением атмосферы (ЗА), переработки отходов, содержания водоемов и т. д. Отмечается незначительное участие санитарных инженеров в исследованиях по предотвращению ЗА. Приводятся перечень в.-и. проблем в области ЗА: 1) атмосферные процессы; 2) свойства загрязнителей воздуха; 3) методики отбора проб и анализов атмосферного воздуха и его загрязнений; 4) измерительные приборы; 5) оценка производственных процессов под углом зрения ЗА; 6) методы оценки аппаратуры и оборудования, применяемых для предотвращения ЗА; 7) техника обследований и наблюдений в области борьбы с ЗА.

Ю. Скорецкий

78189. Предварительное обследование загрязнения воздуха в г. Хельсинки. Кайанне, Лайхо (A preliminary investigation of air pollution in Helsinki with particular attention to diesel smoke. Kajananne Paavo, Laiho Stiven), *Suomen kem.*, 1958, 31, № 4, B193—B198 (англ.)

Рассматривается хим. состав выхлопных газов двигателей Дизеля, установленных на автотранспорте, при разных режимах работы двигателей. Приведены термодинамич. расчеты, показывающие, что при неполном сгорании топлива форсирование двигателя путем увеличения отношения горючее — воздух дает весьма малое увеличение энергии, при одновременном резком повышении задымленности выхлопных газов. Обсуждается присутствие канцерогенных в-в в выхлопных газах, а также методы определения концентрации аэрозолей в атмосферном воздухе. В серии опытов по определению загрязнения воздушного бассейна г. Хельсинки обнаружены 2 типа аэрозолей: а) тяжелых, с малой световой абсорбцией и б) легких, со значительной абсорбцией. Предполагается, что последние аэрозоли обязаны происхождением выхлопным газам двигателей Дизеля при сильном их дымлении. Общая концентрация аэрозолей в воздухе г. Хельсинки относительно велика, составляя для районов интенсивного движения 1,9—9,7 мг/м³. Излагаются соображения по мерам борьбы с загрязнением атмосферы. Ю. Скорецкий

78190. Борьба с выбросами пыли в цементной промышленности. Руланд (Zementindustrie kämpft gegen den Staubausswurf. Ruhland E.), *Wasser, Luft und Betrieb*, 1958, 2, № 3, 54—55 (нем.)

Обзор по вопросу организации и усовершенствования работ пылеулавливающих установок на цементных э-дах. Я. Дозорец

78191. Проверка пылеуловителей. Икэгай Хироси, Камикару Юсу, *Chem. News*, 1958, 3, № 1, 33—35 (японск.)

78192. Рекуперация тепла и очистка отходящих газов с помощью окис-катализатора. Ритц (Wärmerückgewinnung mit Oxy-Katalysatoren. Ritz W.), *Techn. Rundschau*, 1957, 49, № 16 39, 41 (нем.)

Рекуперацию тепла и очистку отходящих газов в бумажной, нефтеперерабатывающей и хим. промышленности от углеводородов, альдегидов, CO, CS₂, H₂S и других горючих в-в осуществляют в присутствии Pt-Al-катализатора, нанесенного слоем толщиной 0,075 мм на фарфоровые стержни каплевидного сечения. 73 стержня соединены боковыми фарфоровыми пластинами в единый элемент с размерами 76 × 78 × 143 мм, поверхностью 1290 см². Катализатор работает 8—10 тыс.

час. Максим. т-ра в катализаторной камере 1000°, т-ра зажигания 200—370°. Степень очистки 90—99,5%. Напр., при сушке окрашенных изделий воздух из сушильной камеры, содержащий ксилол, толуол и другие в-ва, пропускают через катализатор. Часть газов при 900° возвращают в сушилку, а остальные после использования в котле-утилизаторе выбрасывают в атмосферу. Газы безвредны и не имеют запаха. Приведены схемы установок. Ю. Голынец

78193. Критическая оценка анализатора задымленности воздуха с бумажной фильтрующей лентой. Шепард, Кэрн, Фэр (Critical evaluation of a filter-strip smoke sampler used in domestic premises. Shepherd Roy J., Carey Geoffrey C. R., Phair John J.), *Arch. Industr. Health*, 1958, 17, № 3, 236—252 (англ.)

Отчет о методике и результатах исследования эффективности прибора для автоматич. круглосуточного анализа задымленности атмосферного воздуха. Работа прибора состоит в непрерывном просасывании воздуха вакуум-насосом через передвигаемую рывками каждую час ленту фильтровальной бумаги. В результате на ленте образуется за сутки 24 дымовых или пылевых пятен, плотность окраски которых является функцией концентрации в воздухе взвешенных частиц и может измеряться фотометрически. Исследованием установлено, что эффективность прибора составляет 80—90% при использовании бумаги ватман № 4. С другими сортами бумаги эффективность ниже и отличается непостоянством, находясь в зависимости от толщины и структуры слоя бумаги. Для фотометрич. измерений плотности окраски пятна большее значение имеет абсорбция, а не рассеяние света. Приведены таблицы, графики и микрофотографии, иллюстрирующие опыты. Выбд. 17 назв. Ю. Скорецкий

78194. Фракционные анализы пылей с размерами частиц меньше 60 микрон. 1, 2. Юда (Analizy frakcyjne pyłów mniejsze od 60 mikronów. 1, 2. Juda Jan), *Gaz, woda, techn. sanit.*, 1957, 31, № 11, 410—416 (польск.)

Излагаются общие теоретич. основы методов фракционного анализа частиц < 60 м: а) физ. характеристика среды, в которой происходит разделение частиц; б) описание сил, действующих на взвешенные частицы; в) влияние на скорость оседания частиц их формы, кинематич. и динамич. вязкости среды и других факторов. Описывается несколько видов седиментационного метода фракционного анализа. Приведены расчетные ф-лы и графики, принципы подбора седиментационных жидкостей. Дана сводная таблица наиболее целесообразного использования для 61 вида пыли 4 основных жидкостей: 1) дистилл. воды; 2) водн. р-ра Na₂P₂O₇; 3) этиленгликоля и 4) циклогексанола. Описываются методы разделения на фракции пыли в потоке постоянной скорости: а) способом вымывания жидкостями; б) выдуванием потоком воздуха; в) вихровой сепарацией в противотоке. Ю. Скорецкий

78195. Применение селектора частиц совместно с термопреципитатором для отбора проб пыли. Бурдекин, Дос (The use of a size selector for dust sampling with the thermal precipitator. Burdekin J. T., Dawes J. G.), *Brit. J. Industr. Med.*, 1956, 13, № 3, 196—201 (англ.)

Установлено, что число частиц (Ч) пыли размером > 1 м, определенное с помощью комбинации селектора Ч и термопреципитатора, больше числа Ч размером 1—5 м, осаждаемых из воздуха стандартным термопреципитатором. Расхождение объясняется исклещением из счета крупных Ч, не осаждаемых термопреципитатором. Совместное использование селектора Ч и термопреципитатора для отбора пылевых проб в

утолщенных копиях Англии считают нецелесообразным, так как разница обоих результатов незначительна.

И. Ковалевич

78196. Огнеопасность реактивных топлив. Рагозин Н. А., Воробьева А. Ф., Химия и технол. топлив и масел, 1958, № 4, 39—46

Исследована огнеопасность реактивных топлив (РТ) Т-1, ТС-1, Т-2, типа керосина и Б-70. Установлены температурные пределы образования взрывоопасных смесей паров РТ. Определена т-ра самовоспламенения РТ и установлена т-ра нагретой поверхности, при контакте с которой РТ может воспламениться. Установлена зависимость т-ры вспышки РТ от упругости их паров. Проведено сравнение некоторых свойств отечественных и зарубежных РТ. Приведены результаты изучения и влияния добавок CO_2 и N_2 , CH_3Br и ClC_4 на предотвращение взрыва паров бензина и керосина, а также описан механизм огнегасительного действия указанных газов и паров.

В. Синьковский

78197. Зависимость между пределами воспламенения и давлением взрыва газо- и паровоздушных смесей от давления и температуры. Прахль (Abhängigkeit der für Gas-Luft- und für Dampf-Luft-Gemische angegebenen Zündgrenzen und Explosionsdrücke vom Druck und von der Temperatur. Prahil Kurt), VDI—Zeitschrift, 1958, 100, № 10, 405—407 (нем.)

Приведена кривая зависимости пределов воспламенения от концентрации для спирто-воздушных смесей, позволяющая рассчитать, является ли исследуемая смесь взрывчатой при данном давлении и т-ре. М. Фишбейн

78198. Огнестойкость материалов. Амн (L'ignifugation des matériaux. Amy L.), PACT, 1957, 11, № 5, 364—369, 379 (франц.)

Рассмотрены факторы, от которых зависят интенсивность пожаров: быстрота воспламенения, скорость горения материалов.

С. Яворовская

78199. Меры безопасности в производстве бензина. Пауэрс (How safe is your gasoline plant? Powers M. L.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 4, 152 (англ.)

Рекомендовано при проектировании бензиновых заводов предусматривать спец. мероприятия по технике безопасности и пожарной безопасности. С. Розеноер

78200. Пожаро- и взрывоопасность пыли пластмасс. Цер (Brand- und Explosionsgefahren durch Kunststoffstäube. Zehr J.), Kunststoff-Rundschau, 1957, 4, № 8, 382—384 (нем.)

Большую пожаро- и взрывоопасность представляет полистирольная пыль, для которой (при среднем диаметре частиц 30—50 μ) нижний предел (НП) взрывной концентрации 32 г/м^3 и т-ра вспышки пылевоздушной смеси 475°; НП для пыли фенольных смол 42—43 г/м^3 , т. всп. 520°. Менее пожаро- и взрывоопасна пыль поливинилхлорида (НП 101 г/м^3 и т. всп. 595°).

Л. Песин

78201. Предотвращение промышленного взрыва. Мирвуд (Industrial explosion protection. Merewood D. W.), Brit. Chem. Engng, 1958, 3, № 4, 188—190 (англ.)

Предложены методы предотвращения взрывов нефтевоздушной смеси в резервуарах (Р), а также взрывов пыле-воздушных смесей в дробильных установках. Показана возможность прекращения начавшегося взрыва нефте-воздушной смеси путем введения в аварийный Р подавляющего взрыв в-ва — обычно CH_2ClBr — со скоростью, превышающей скорость распространения взрыва (~60 м/сек). Подавляющее в-во включено под высоким давлением в сосуды, оборудованные детонаторами, которые приводятся в действие с помощью электрич. схемы, срабатывающей при заданном давлении и дают выход в-ву. Для предотвращения распространения взрыва по соединительным каналам от одного Р к другому рекомендуется установка изолирующих клапанов, мгновенно закрываю-

щихся при действии детонатора и выдерживающих давление взрыва. Большие Р (> 90 м^3) предлагается оборудовать стеклянным диском, который разбивается детонатором в начале взрыва и дает выход взрывной волне. Одновременно необходимо автоматически заполнять аварийный участок CO_2 или другим инертным газом для предотвращения распространения огня. Циклоны и дробилки также оборудуются сосудами с в-вами для подавления взрывов и изолирующими клапанами.

В. Синьковский

78202. Техника безопасности при работе со сжатым воздухом. Гарсия-Перес (Las actividades laborales en aire comprimido. Garcia Perez José), Bol. inform. Sindic. constr. vidrio y ceram., 1956, 15, № 156, 49—52 (исп.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 67467.

78203. Исследование условий взрывчатого разложения нитрата аммония. Павликовский, Кавицкий (Doświadczenia i próby nad warunkami wybuchowego rozkładu azotanu amonowego. Pawlikowski S., Kawiński A.), Przem. chem., 1957, 13, № 4, 220—224 (польск.; рез. русск., англ.)

Изучалось влияние повышенных давлений на разложение NH_4NO_3 (I) при высоких т-рах. Опыты проводились в стальной калориметрич. бомбе емк. 300 мл. I помещался в фарфоровый тигель, нагреваемый до 600°. Давление внутри бомбы определялось с точностью 0,1 атм при максим. давлении 30 кг/см^2 . Разложение I в атмосфере азота начиналось через 2—2,5 мин. после нагревания и заканчивалось через 5 мин. Кривые изменения давления внутри бомбы делятся на 2 группы: до 6 атм и от 7 до 20 атм. Установлена величина предельного давления (6 атм), при котором начинается взрыв, а также зависимость величины давления во время взрыва I от начального давления. Указаны мероприятия по безопасному хранению и перевозке I: высота штабеля I не должна превышать 6—10 м, необходимо проветривание нижней зоны. Библи. 18 назв.

С. Яворовская

78204. Электростатика и химическая промышленность. Везер (Elektrostatik und chemische Industrie. Waeser Bruno), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, 84, № 8, 230, 231—234 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Статич. электричество (СЭ) генерируется в материалах с высокими электроизоляционными свойствами путем взаимного трения: при протекании жидкостей по трубам, в результате отделения пленок от их основы, разматывания нитей и лент, разрушения кристаллов, распыления капельной жидкости, утечки газов и при других процессах хим. произ-ва. Рекомендуются защитные мероприятия против СЭ: заземление аппаратуры и трубопроводов; поддержание влажности воздуха в производственных помещениях $\geq 70\%$; покрытие изоляционных поверхностей графитом, глицерином и антистатич. в-вами; ионизация пространства α -излучающими изотопами или устройствами для генерации «тихого разряда». Описывается статометр Хаазе с 5 пределами измерения поля СЭ: 50—100—500—5000—25 000 в/см , а также антистатич. пистолет для нейтрализующего обдувания заряженными частицами поверхностей, несущих заряд СЭ. Библи. 31 назв.

Ю. Скореецкий

78205. Регулирование механического охлаждения в системах кондиционирования воздуха. Колс (Mechanical refrigeration aspects of an air conditioning system. Coles E. T.), Canad. Refrig. and Air Condit., 1958, 24, № 4, 32, 34, 42 (англ.)

Описано устройство и даны рекомендации по обслуживанию приборов системы охлаждения в установках кондиционирования воздуха.

Ю. Скореецкий

78206. Вентиляция в холодильных установках. Бруке (La ventilation dans l'installation frigorifique. Brouquet J. P.) Rev. prat. froid, 1958, 12, № 144, 17—22, 46 (франц.)

Изложены рекомендации по выбору для холодильных установок основных элементов вентиляционной системы. Приведены данные о схемах воздухопроводов, приводах и пуско-регулирующей аппаратуре вентиляторов; примеры тепловых и энергетич. расчетов; оптимальные величины скоростей воздуха в магистральных и распределительных воздухопроводах. Ю. С.

78207. Меры безопасности при эксплуатации установок замедленного коксования. Пранулис М. Ф., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1958, № 3, 36—39

Отмечены основные недостатки с точки зрения техники безопасности установки замедленного коксования для переработки тяжелых нефтяных остатков. На основании анализа работы установки и ее лаборатор. модели предложены мероприятия, повышающие безопасность труда персонала: а) предложено подавать воду, охлаждающую кокс, с начальной скоростью, обеспечивающей подъем уровня не более 3 см/мин. б) При закоксованности штудеров нижней части камеры вести подачу воды сверху. в) Применять насосы, развивающие напор на входе в камеру, не превышающий ее расчетного давления. г) Контролировать процесс охлаждения кокса по т-ре выходящих из камеры паров и проб. При проектировании новых установок следует разработать систему дистанционного управления гидродомкратом при опускании нижней крышки камеры. В. Синьковский

78208. Казеиновая эмульсия для защиты рук при работе с керосином и бензином. Кузнецова З. Н., Мед. пром-сть СССР, 1958, № 4, 52—53

Для предохранения кожи рук от вредного действия бензина и керосина, применяемых в металлообрабатывающей пром-сти для промывки деталей, предлагается казеиновая эмульсия (Э) (казеин 200 г, глицерин 50 мл, аммиак 50 мл, вода до 1 л) и Э из молока или обезжиренного творога (1 л молока створаживается, творог отжимается через марлю, помещается в мензурку емк. 250 мл, добавляется 12 мл аммиака, 12 мл глицерина, размешивается, долиняется водой до метки). Э наносится тонким слоем на чистые сухие руки 2 раза в смену (до работы и после обеденного перерыва). Э высыхает в течение 3—5 мин. Т. Б.

78209 П. Метод работы с радиоактивными веществами. Бом (Method of handling radio-active materials. Baum Wilhelm M.). Пат. США, 2750517, 12.06.56

Описано безопасное приспособление для пневматич. перемещения источника радиоактивного излучения (в виде шарика) из защитного контейнера в заранее заданное место. Источник давлением воздуха перемещается, напр., внутри металлич. трубы для получения гаммаграфии сварного шва. В. Левин

78210 П. Безопасное устройство для замера и отбора пробы. Тодт, Камминс (Safety gauging and sampling hatch. Todt William C., Cummins Kenneth W.) [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2738914, 16.04.57

При хранении в закрытых резервуарах сернистой нефти проверка уровня жидкости или отбор пробы связан с опасностью отравления оператора токсичными парами, содержащими H_2S . Для защиты оператора предложен безопасный люк с двумя крышками, причем каждая из них может быть открыта лишь в том случае, когда закрыта другая. Люк состоит из полого цилиндра, врезанного в крышу резервуара. Цилиндр снабжен верхней откидной и нижней горизонтально скользящей крышками. Крышки сообщены

друг с другом с помощью рычажного устройства. При отборе пробы сначала открывается верхняя крышка и при закрытой нижней крышке в цилиндр опускается на тросе сосуд для отбора пробы. Затем закрывается верхняя и открывается нижняя крышка для опускания сосуда в резервуар. При выемке сосуда крышки открываются в обратном порядке. Ю. Скорецкий

78211 П. Устройство для удаления запаха из воздуха, содержащего вредные пары. Баронни (Dispositif de désodorisation par lavage de vapeurs incommodes s'échappant dans l'atmosphère. Baronne René-Charles). Франц. пат. 1119332, 19.06.56

Предложено устройство (У) для улавливания дурнопахнущих паров, выделяющихся на произ-вах, обрабатываемых материалы животного происхождения. У представляет собой камеру в виде усеченного конуса, внутри которой вдоль стены расположены дефлекторы, а между ними змеевик с отверстиями. Пары поступают в камеру и передвигаются вдоль нее с помощью дефлекторов. По пути пары контактируют с капельками воды, выбрасываемыми через отверстия в змеевике. Насыщ. парами вода стекает противоток движению паров и удаляется из камеры. С. Яворовская

78212 П. Электрический генератор озона с зигзагообразными лабиринтными электродами. Данбар (Electric zigzag labyrinth ozone generator. Dunbar Arthur). Пат. США 2793184, 21.05.57

Описан генератор озона, предназначенный для конверсии посредством «тихого разряда» кислорода воздуха в озон. Генератор представляет собой переносной аппарат большой производительности по объему обрабатываемого воздуха, что достигается лабиринтным устройством электродов с большой активной поверхностью и принудительной продувкой воздухом, охлаждающей электроды и интенсифицирующей генерацию озона. Ю. Скорецкий

78213 П. Способ удаления неприятных промышленных запахов (Procédé pour l'élimination au moins partielle des mauvaises odeurs industrielles) [Rhodia, Inc.]. Франц. пат., 1117379, 22.05.56

Предложен способ частичного удаления неприятных промышленных запахов путем введения в массу, испускающую неприятный запах, 1—100 мл/м³ пахучего в-ва (смесь, устраняющая запах, должна быть определена по способу, описанному в американском патенте 2136844). В качестве в-ва, устраняющего запах, применяется смесь из 3 пахучих органич. в-в (с т. кип. $\leq 200^\circ$, $\leq 200-250^\circ$, $\leq 250^\circ$), причем каждое в-во в этой смеси имеет нижний порог запаха 10 мл/м³. Т. Бржевский

78214 П. Способ тушения горящих металлов. Шектер (Method of extinguishing metal fires. Schecter William H.) [Callery Chemical Co.]. Пат. США 2787329, 2.04.57

Для тушения горящих щел. металлов Mg и Al рекомендуется применять алкоксибороксин, в частности триметоксибороксин, $R_2O_3(ONH_2)_3$, образующий в пламени негорящую стойкую B_2O_3 , покрывающую поверхность горящего металла. М. Финштейн

См. также: Противоатомная защита на нефтеперерабатывающих з-дах 79066. Токсичность: ауеромидин 79479; пищевых продуктов 79499; генцианфиолетового красителя 31639Бх. Токсикол. исследование гибберелиновой к-ты 31627Бх. Метод хроматографии на бумаге в токсикологии 77383. Анализ токсич. лекарств, ядов и наркотиков 77385. Обнаружение инсектицидов во внутренних органах 77380. Действие паров гексахлорана 78858. Гигиена труда при применении меркаптофоса 78861. Лечение отравления фосфорными

инсектицидами 78862. Защитное действие никотитовой пыли при хронич. отравлении белых крыс ГХЦГ 78859. Остатки: пестицидов в пищевых продуктах 78855—78857; инсектицидов на клубнике 78860. Санитарно-токсикол. характеристика: этилбензола 78101; некаля 78104. Упаковка аэрозолей 78937, 78938. Опытная установка для улавливания пыли 77908. Фильтры для очистки воздуха 77909. Борьба с дурно-

пахнущими запахами 79859. Тушение огня посредством сухих порошков 76716. Подавление воспламенения метано-воздушной смеси тонкодисперсными порошками 76717. Придание текстильным тканям огнестойкости 80001. Высокотеплостойкие алюминиевые краски 79719. Окислительные взрывчатые материалы (безопасные) 78966. Предупреждение взрывов на брикетных ф-ках 78988

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 2)

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы В. И. Елинек, В. Д. Матвеев

78215. Ядерные исследования в 1957 г. в Харуэлле (Англия). Жюйар-Феле (Harwell 1957. La recherche nucléaire au Royaume-Uni. Juillard-Feyler Jacqueline), *Inds. atom.*, 1958, 2, № 1—2, 57—66 (франц.)

Возникновение и деятельность н.-и. центра для исследований в области атомной энергии (AERE) в Харуэлле (Англия).

78216. Будет ли Канада перерабатывать свое ядерное горючее? Льюис (Will Canada reprocess its nuclear fuels? Lewis W. Bennett), *Mod. Power*, and *Engng.*, 1958, 52, № 1, 98—99, 129—130 (англ.)

Обзор. Проблемы работы ядерных реакторов на природном или регенерированном горючем, в частности Рн. Экономич. и технич. проблемы, связанные с выбором метода переработки ядерного горючего в Канаде.

Л. Херсонская

78217. Проблема подготовки кадров по ядерным исследованиям в Бельгии. Мюлкенс (Problème des techniciens nucléaires en Belgique. Mulken R. R.), *Inds. atom.*, 1958, 2, № 1—2, 52—56 (франц.)

Обзор. Извлечение U_3O_8 методом «смола в пульве»; карбонатное выщелачивание руд из Амброзии; развитие метода экстракции растворителем. Хейзен (RIP recovers U_3O_8 ; carbonate leach for Ambrosia; solvent extraction grows. Hazen H. L.), *Mining World*, 1957, 19, № 5, 44—46 (англ.)

Обзор. Новые направления: метод ионного обмена по принципу «смола в пульве» (RIP) и экстракция растворителем в технологии и их промышленное осуществление. К концу 1956 г. более половины U -концентрата в США было получено по методу RIP.

Новые варианты в процессе RIP: метод «элюэкс» — замена р-ров NH_4NO_3 при десорбции со смолы 10%-ным р-вом H_2SO_4 с последующей экстракцией трибутилфосфатом и реэкстракцией р-вом Na_2CO_3 ; метод десорбции подкисленным р-вом $NaNO_3$. Варианты промышленного осуществления метода экстракции растворителями. Работа промышленных установок по обогащению U -руд. Извлечение U из бурых углей.

Л. Херсонская

78219. Отделение урана от других металлов в сульфатном растворе методом фракционного гидролиза. II. Осаждение в присутствии фосфата, арсената и силиката. Арден, Хамфрис, Льюис (The separation of uranium from other metals in sulphate solution by fractional hydrolysis. II. Precipitation in the presence of phosphate, arsenate and silicate. Arden T. V., Humphries R., Lewis J. A.), *J. Appl. Chem.*, 1958, 8, № 3, 151—159 (англ.)

В ряде случаев р-ры, получаемые при выщелачива-

нии урановых руд, содержат фосфаты, арсенаты и силикаты. Соответственно было изучено влияние указанных анионов на процесс гидролиза U и других металлов в сульфатных р-рах. Замерялись величины рН при титровании указанных р-ров 0,1 н. $NaOH$. В проведенных экспериментах перед титрованием к 50 мл 0,1 н. р-ра сульфатов соответствующих металлов (0,04 н. по H_2SO_4) добавляли в одном случае 20 мл 0,1 н. H_3PO_4 , в другом — 20 мл 0,105 М Na_2HAsO_4 (с соответствующим увеличением конц-ии H_2SO_4) и в третьем — 0,04 н. Na_2SiO_3 . Опытами установлено, что в присутствии фосфата осаждение U , находящегося в форме UO_2SO_4 , происходит при рН более низком (1,9—2,5), чем для всех прочих исследованных металлов (Ca, Mg — от 8,5 до величины > 10; Mn — 5,2÷8,0; Fe^{2+} 5,3÷5,6; Ni — 8,6÷9,0; Co — 5,8÷6,5; Zn — 5,0÷5,6; Cu — 4,0÷4,6; Al — 2,7÷3,5), кроме Fe^{3+} (рН осаждения 1,5÷1,9). Al может тормозить гидролиз U вследствие образования при рН 2,0—2,5 растворимых коллоидных комплексов. U и Fe^{3+} могут быть также селективно выделены при рН 1,2÷1,7 в присутствии арсената. Al осаждается в этом случае при рН 2,9—4,0 и выделению U не мешает. Прочие металлы в присутствии арсената также осаждаются при более высоких значениях рН (Ca от 9,0 до величины > 10; Mg 7,2÷10; Mn 4,0÷6,0; Fe^{2+} 3,9÷7,0; Ni 5,0÷7,0; Co 3,7÷9,0; Zn 3,3÷6,3; Cu 3,0÷4,1). В присутствии силиката рН осаждения U более высокое (5,5—6,5), в то время как Fe^{3+} осаждается при рН 2,3—3,0. При величинах рН, сходных с величиной рН осаждения U , осаждаются в этом случае Al, Cu, Zn, Co, Ni (соответственно при рН 3,5÷5,0; 4,8÷6,3; 5,5÷6,5; 6,2÷8,0; 6,0÷8,0). Кроме того, присутствие поливалентных катионов ведет к загрязнению U -осадка гидроокисью Si. На основании приведенных результатов предложен ряд схем селективного выделения U из промышленных сернокислых щелоков методом фракционного гидролиза. Часть I см. РЖХим, 1958, 74502.

Л. Херсонская

78220. Извлечение урана из растворов после выщелачивания при помощи монододецилфосфорной кислоты. Сельми, Фусси (Estrazione di uranio da bagni solforici mediante acido mono-dodecilfosforico. Selmi L., Fussi F.), *Chimica e industria*, 1958, 40, № 3, 193—197 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследована экстракция U при различных рН и конц-иях р-рителя монододецилфосфорной к-той из р-ров после сернокислотного выщелачивания минералов, а также влияние повторного использования экстрагента на эффективность извлечения; обсуждается наилучший метод анализа р-ров после выщелачивания, содержащих U и другие элементы. Вибл. 9 назв.

По резюме автора

78221. Очистка нитрата тория экстракцией растворителем. Фолли, Филберт (Purifying thorium nitrate by solvent extraction. Foley D. D., Fil-

bert R. B., Jr), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 2, 144 (англ.)

Исследован процесс очистки азотнокислых р-ров Th (конц-ия Th 435 г/л и HNO_3 96 г/л), от примесей Mo (0,0120%), Ce (0,0045%), Nd (0,0035%) В (0,0014%), Cd < 0,00002% и пр. Процесс ведут в 3 стадии. На 1-й стадии из исходного водн. р-ра Th селективно извлекают в органич. фазу 30%-ный по объему р-р трибутилфосфата в р-рителе «Солвессо-100». На этом этапе при подаче в час 6 л исходного р-ра подача органич. растворителя 64 л. На 2-й стадии из органич. р-ра вымывают небольшие кол-ва примесей азотнокислым (~39 г/л HNO_3) водн. р-ром. Подача ~2,5 л/час. На последней стадии Th десорбируют в водн. фазу (подача воды ~34 л/час). На каждой стадии потоки проходят последовательно 10 отстойников-смесителей. Трибутилфосфат очищают Na_2CO_3 и возвращают в цикл. Извлечение Th 99,95%; HNO_3 > 99%. Содержание примесей в очищенном продукте 0,0000002—0,000002%. Библ. 5 назв., Л. Херсонская

78222. Проблемы горючего для атомных реакторов. З. Такэцани Киёаки, Кикай-но-кэнкю, Sci. Mach., 1957, 9, № 12, 1371—1376 (японск.) Сообщение 2 см. РЖХим, 1958, 50829.

78223. Радионуклиды, их получение и работа с ними. Констан (Les radioisotopes. Préparation manipulation. Constant R.), Alliance industr., 1958, mars, 61—70 (франц.)

Обзор. Изготовление радиоактивных изотопов в Бельгии. Ю. Михайленко

78224. К вопросу о хлорировании двуокиси циркония газобразным хлором в присутствии твердого углерода. Василенко Б. Д., Вольский А. Н., Сб. научн. тр. Моск. ин-та цветн. мет. и золота, 1957, № 27, 119—135

Опыты по исследованию кинетики хлорирования (X) ZrO_2 с восстановителем проведены в печи сопротивления с кварцевой реакционной трубкой. X подвергали брикет из ZrO_2 и сажи (диам. брикета 10,7, высота 9,8 мм). Установлено, что процесс X протекает по р-циям: $\frac{1}{2}\text{ZrO}_2 + \text{C} + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{ZrCl}_4 + \text{CO}$ (1), $\frac{1}{2}\text{ZrO}_2 + \frac{1}{2}\text{C} + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{ZrCl}_4 + \frac{1}{2}\text{CO}_2$ (2); $\frac{1}{2}\text{ZrO}_2 + \text{CO} + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{ZrCl}_4 + \text{CO}_2$ (3). С повышением т-ры отношение $\text{CO}:\text{CO}_2$ в газовой фазе непрерывно растет; при 1000° для шихты, стехиометрически отвечающей р-ции (1), оно равно 5. При 700—1000° скорость X брикета из этой шихты в 2 раза больше скорости X ZrO_2 смесью $\text{CO}_2 + \text{Cl}_2$ (расход Cl_2 тот же). Для указанной шихты при скорости Cl_2 3,5—8,8 см/мин зависимость скорости р-ции от т-ры проходит через кинетич. (< 520°), промежуточную (до 700°) и диффузионную (> 700°) области. Энергия активации в кинетич. области равна 30, а в промежуточной 15 ккал/моль. Зависимость скорости X (брикет из смеси ZrO_2 и сажи) от парциального давления Cl_2 при 700—1000° может быть описана ур-нием типа изотермы адсорбции $\omega = abp/(1 + bp)$, где ω и p — соответственно скорость X ZrO_2 мг/мин и парциальное давление Cl_2 , а a и b — константы, соответствующие данным т-рам. При 600° скорость X прямо пропорциональна парциальному давлению Cl_2 . Зависимость скорости X от скорости Cl_2 в диффузионной области выражается ур-нием: $\omega = Av^n$ где $n \approx 0,5$; v — линейная скорость Cl_2 через поперечное сечение трубки при нормальных условиях; A — коэф., зависящий от т-ры и равный при 700, 800 и 1000 соответственно 7,3; 8,5; 10,5. В промежуточной области скорость X слабо зависит от скорости Cl_2 . Наиболее оптимальная т-ра X равна 700°.

Л. Херсонская

78225. Химия и технология графита. Судзуки Хиросигэ, Егё кёкайси, Yogyo kyokai shi, J. Се-

ram. Assoc. Japan, 1958, 66, № 745, C15—C21 (японск.)

78226. Электрографит, его получение и применение. Зинкель (Elektrographit, seine Herstellung und seine Verwendung. Sinkel F.), Elektrowärme, 1958, 16, № 1, 13—16 (нем.)

Обзор. Сравнительные физ. и хим. свойства графита и кокса. Принципиальные основы процесса графитизации; требования, предъявляемые к коксу, идущему для получения высококачественного электрографита. Виды и составы связок. Библ. 6 назв., Л. Херсонская

78227. Удаление продуктов деления. Из симпозиума по атомной энергии, Лондон, 21 января. Саддингтон (Fission-products disposal. From paper symposium on Nuclear Energy, London Jan. 21 st. Saddington K.), Chem. Trade J. and Chem. Engr., 1958, 142, № 3687, 260, 262 (англ.)

Обзор. Применяемые в Уайндскейле методы конденсирования и удаления р-ров, содержащих продукты деления. Высокоактивные р-ры упаривают в вакууме в аппаратах из нержавеющей стали. Эксплуатационные расходы на операции упаривания. Стоимость хранилищ из 9,5 мм нержавеющей стали, окруженных 244-см слоем бетона. Р-ры средней активности нейтрализуют, маточные р-ры, так же как и слабоактивные р-ры, сливают в море. Перспективные способы перевода продуктов деления в невыщелачиваемую форму, облегчающие их последующее хранение: адсорбция на монтмориллоните и прокатка расплавленных солей. Запланированы работы по высокотемпературному разделению активных продуктов, при котором продукты деления все время присутствуют в компактной форме. Л. Херсонская

78228 П. Извлечение урана из руд. Кауфман, Бейли (Recovery of uranium from ores. Kaufman David, Bailey Sara E.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2780519, 5.02.57

Для селективного осаждения U из серноокислых р-ров, содержащих небольшие кол-ва растворенного U и значительно большие кол-ва растворенных силикатов, солей Fe, Al и щел.-зем. металлов, исходный р-р (который получают при серноокислотном выщелачивании бедных урановых руд, содержащих < 0,2% U_3O_8), большие кол-ва кварца, а также — сланцевых силикатных минералов, пирита и углеродсодержащего материала) предварительно нейтрализуют (напр. MgO) и полученный осадок вновь растворяют в серной к-те (или же обходятся без предварительной нейтр-ции), затем доводят pH указанного р-ра до 1—1,5. В таком р-ре U восстанавливают металлич. Fe до U^{4+} , а растворенное Fe — до Fe^{2+} . Далее к р-ру добавляют растворимый в воде фосфат в 1,1—2,0 кратном кол-ве от стехиометрич. необходимого, в частности в виде $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$, и осаждают таким путем UP_2O_7 . Влажный осадок, содержащий UP_2O_7 , обрабатывают гидроокисью щел. металла (NaOH). При этом фосфат-ионы переходят в р-р, и UP_2O_7 превращается в гидроксид.

Л. Херсонская

78229 П. Способ извлечения урана из водных растворов. Гейте, Андрус (Process for recovery of uranium from aqueous solutions. Gates John W., Andrews Lawrence J.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2780518, 5.02.57

Предложен способ колич. извлечения U из водн. р-ров, содержащих ионы Fe, в частности, из нейтр. водн. р-ров $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ или из р-ров этой соли в разб. HNO_3 . Содержание U может колебаться от следов до насыщ. конц-ии. Преимущественно метод применим

C15 — C21

именные.
lung und
the, 1958,а графит
графити-
адушему
ографа.
еросная
познание
а динг-
ег супро-
st. Sad-
m. Engt.ы концеп-
продукты
в вакууме
уатации-
Стоимость
руженных
нейтра-
активные
бы пере-
форму,
адсорбции
авленных
мператур-
котором
компакт-
ерсонауфман,
Kauf-
ed States
ed States
2780519,онокисл
ренного U
х силика-
одный р-р
щелачива-
2% U₃O₈
ых сили-
ающего ма-
р. MgO)
ерной к-те
ейтр-ции),
е. В таком
а раство-
от раство-
кол-ве от
в виде
Влажный
проокисль
ы переход-
сь.
ерсонаных рас-
covery of
ohn W.
s of Ame-
Atomic
02.57из водн.
из нейтр-
ли в раз-
следов до
примени

к разб. р-рам. Содержащие F должно быть ≤ 100 г/л. В такой р-р вводят Al в виде его растворимой соли, напр. $Al(NO_3)_3$. Кол-во вводимого Al должно обеспечивать связывание всего F, присутствующего в р-ре. Молярное соотношение $Al:F$ должно составлять $>1:3$ (1:1). Затем р-р контактируют с органич. р-рителем, не смешивающимся с водой и способным экстрагировать из водн. фазы данное соединение U. В качестве р-рителей могут быть применены алкиловые (этиловый, пропиловый) и гликолевые [1,2-дибутаноэтан; 1-бутокси-2-(β -бутоксизетокси)-этан] эфиры. Для повышения эффективности экстракции в р-р перед добавкой Al вводят высаливающий агент — соль с анионом, аналогичным аниону соли уранила. Высаливающими агентами могут служить $NaNO_3$, NH_4NO_3 , $Ca(NO_3)_2$ и т. д. После окончания экстракции водн. и органич. фазы разделяют. В одном из вариантов процесса при извлечении U из весьма разб. р-ров в них вводят $Al(NO_3)_3$ в кол-ве, избыточном против необходимого для связывания всех фторидов. Затем добавляют гидратированную CaO и соосаждают с $Al(OH)_3$ диуратан Ca. Осадок отделяют от р-ра, растворяют в HNO_3 , после чего повторяют описанную процедуру. Пример. К нейтр. р-ру, содержащему 6,25 г/л U в виде $UO_2(NO_3)_2$ и F-ионы, добавляют $Al(NO_3)_3$. Затем р-р насыщают $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и экстрагируют дибутилкарбитолом. Извлечение U $>99\%$. Л. Херсонская

78230 П. Способ выделения урана. Хейнер, Эверс (Uranium separation process. Hainer Raymond M., Evers Ernest Charles) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2780532, 5.02.57

Для извлечения U из водн. р-ра $UO_2(NO_3)_2$, содержащего примеси р-римых солей одного или нескольких металлов из группы Fe, Al, Ni, Cr, Cu, Ca, Zn, в исходный р-р вводят высаливающие агенты: NH_4NO_3 и нитраты 2 и 3-валентных металлов. Доминирующим анионом в таком р-ре должен быть NO_3^- . В р-ре могут также находиться небольшие кол-ва Cl^- и SO_4^{2-} . $UO_2(NO_3)_2$ при 15° экстрагируют из водн. фазы диалкиловым, в частности дибутиловым, эфиром полиэтиленгликоля с общей ф-лой $C_nH_{2n+2}(OCH_2CH_2)_n-OCH_3$, где $n = 2, 3$ или 4. (В эфирную фазу добавляют HNO_3 для предотвращения осаждения в водн. фазе.) В то время как U практически полностью извлекается в эфирную фазу, примеси эфиром экстрагируются очень слабо. Если в исходном р-ре присутствует SO_4^{2-} в качестве высаливающего агента применяют $Fe(NO_3)_3$, который связывает SO_4^{2-} в комплекс и уменьшает его влияние на снижение коэф. распределения U между водн. и эфирной фазами. В случае загрязнения исходного р-ра ионами Fe^{3+} , которые в большей (чем остальные примеси) степени переходят в эфир, после операции экстракции из органич. р-ра Fe вымывают водн. р-ром нитратов типа NH_4NO_3 , $Ca(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ или $Al(NO_3)_3$. Водн. р-р $Al(NO_3)_3$, используемый для промывки, может содержать золь $Al(OH)_3$. После промывки эфирной фазы из нее рекстрагируют $UO_2(NO_3)_2$ водой, водн. р-ром щелочи или водн. р-ром $(NH_4)_2SO_4$. Л. Херсонская

78231 П. Химическая очистка соединений урана. Невензел (Chemical purification of uranium compounds. Nevenzel Judd C.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2780516, 5.02.57

Из водн. р-ра, содержащего загрязненный $UO_2(NO_3)_2$ и другие растворимые нитраты, U экстрагируют эфиром или любым аналогичным органич. р-рителем. В качестве высаливающего агента применяют $Ca(NO_3)_2$

или NH_4NO_3 . К эфирному р-ру добавляют воду, и эф. выпаривают, переводя $UO_2(NO_3)_2$ в водн. р-р. Возможно применение непрерывной рекстракции чистой водой. В результате указанной очистки получают продукт более чем 99%-ной чистоты, содержащий $\sim 0,00002\%$ редких земель, но не освобожденный от Cr и подобных ему элементов. С целью дальнейшей очистки из полученного р-ра осаждают UO_4 с помощью H_2O_2 при pH 1—2,5. При осаждении вместе с H_2O_2 к р-ру добавляют сухой лед, охлаждая р-р до $t-ry \leq 0^\circ$. По окончании осаждения замороженный р-р оттаивают; UO_4 отфильтровывают (желательно через пористый стеклянный фильтр), промывают и нагревают до -350° . Полученную UO_3 растворяют в небольшом избытке разб. H_2SO_4 (например 6 н), и к р-ру добавляют ацетон (I); при этом U из р-ра выделяется в виде комплексного соединения $UO_2SO_4 \cdot (CH_3)_2CO \cdot 2H_2O$. Растворимость этого комплекса зависит от объемного соотношения I и р-ра UO_2SO_4 ; оптимальные результаты соответствуют соотношению 8:1. Осадок отфильтровывают, промывают смесью I и воды (8:1), и растворяют в горячей воде. Из р-ра после выпаривания I и воды выкристаллизовывают $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$. Сульфатно-ацетоновый комплекс можно непосредственно прокалить при 950° . Л. Херсонская

78232 П. Усовершенствованный метод осаждения перекиси урана. Миллер, Питт, Григгер (Method for improved precipitation of uranium peroxide. Miller Arthur J., Pitt Burnett M., Grieger Phillip F.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2780515, 5.02.57

Способ селективного, практически колич., выделения U в виде UO_4 из водн. кислых р-ров, содержащих, помимо U, ионы Fe^{3+} . В исходный, предпочтительно азотнокислый р-р, содержащий 0,1—3 вес. % U в виде $UO_2(NO_3)_2$, вводят при комнатной т-ре малонат-ионы, в частности, малоновую к-ту (I). Кол-во I $1 \div 3(2)$ моля на 1 моль Fe^{3+} . При добавлении I pH р-ра поддерживают в пределах $\sim 1-3$ (2). Затем к р-ру добавляют H_2O_2 с избытком в 0,3(0,7) моля против стехиометрич. необходимого. Выделяющийся при этом в виде крупных, хорошо образованных кристаллов осадок UO_4 быстро отделяют от маточного р-ра. Выделение чистой UO_4 может быть произведено также из р-ра, загрязненного, помимо Fe^{3+} , ионами Al, Cr, Cl. Пример. К р-ру $UO_2(NO_3)_2$, содержащему 0,5 вес. % U и 0,1 вес. % Fe^{3+} , добавляют при 25° равный объем I (кол-во I составляет 2 моля на 1 моль Fe^{3+}). Затем на каждый литр р-ра добавляют 70 мл 30%-ной H_2O_2 . Регулирование pH осуществляют добавлением к смеси NH_4OH . Осаждение заканчивается в течение 3 час. Осадок отфильтровывают и промывают водой. Содержание Fe в осадке составляет 0,35—0,06 вес. %. Извлечение U $>99\%$. Л. Херсонская

78233 П. Метод концентрирования изотопа. Спеквак (Method of isotope concentration. Spevack Jerome S.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2787526, 2.04.57

Непрерывное концентрирование (K) дейтерия (I) производят изотопным обменом при 2 т-рах между в-вом, в котором концентрируется I, и другим вспомогательным в-вом, физически отделимым от первого (напр., H_2O и H_2S , H_2O и метил-, этил-, пропиленкартаны, H_2O и тиофенол, H_2SO_4 и HCl , H_2O и CH_3COOCH_3). Обмен проводят при противотоке в 2 колоннах тарельчатого или насадочного типа (давление в колоннах до 40 атм). При K I в H_2O с помощью H_2S , последний при выходе из системы возвращают в противоток. Продукт с 2%-ным содержанием I отбирают в виде конденсата паров воды, содержащихся в газе, при

переходе его из «горячей» колонны в «холодную». При необходимости обогащ. воду подают на дальнейшее К. К I возможно также при обмене с 2 вспомогательными в-вами (напр., H_2O с H_2 и NH_3) при 3 различных т-рах. Кроме того, возможно употреблять обмен в скрубберах с инактивированием жидкости вспомогательным газом. Предложенные методы пригодны для $K^{34}(NaHSO_3 \text{ с } SO_2)$, $O^{18}(H_2O \text{ с } CO_2, H_2O \text{ с } SO_2)$, $Cl^{37}(HCl \text{ с } Cl_2, \text{ хлороформ с } Cl_2, NH_4Cl \text{ с } HCl, AlCl_3 \text{ с } NaCl)$, $C^{13}(NaHCO_3 \text{ с } CO_2, NaCN \text{ с } HCN)$, $N^{15}(NH_4NO_3 \text{ с } NH_3, NaCN \text{ с } NH_3, NH_4OH \text{ с } NH_3)$. В случае твердых тел употребляют их р-ры, напр. в воде. Приведены схемы установок.

В. Храмченков

78234 П. Разделение соединений циркония и гафния с помощью распределения их роданидов. Фишер, Хейч, Отто (Verfahren zur Trennung von Zirkonium- und Hafniumverbindungen voneinander durch Verteilen ihrer Rhodanide. Fischer Werner, Heitsch Hellmuth, Otto Gerhard). Пат. ФРГ 1010061, 21.11.57

Роданиды Zr и Hf в отсутствие SO_4^{2-} -ионов подвергают распределению между 2 р-рителями: водн. р-ром и органич. р-рителем (спирты, эфиры, кетоны, альдегиды, сложные эфиры, нитросоединения). Органич. фаза обогащается Hf. Присутствие небольших кол-в Cl^- -ионов незначительно влияет на эффект разделения; при этом может быть достигнут коэф. разделения $\beta=10$. С повышением конц-ии CNS^- коэф. разделения Zr и Hf растут, для Zr в большей степени, чем для Hf. Процесс ведут при высоких конц-иях CNS^- , применяя р-ры хорошо растворимых роданидов, например NH_4 , K, Ca или Ba. В насыщ. р-ре NH_4CNS максим. конц-ия Cl^- соответствует 72 г/л NH_4Cl , следовательно при добавлении к роданидному р-ру соответствующих кол-в (Zr, Hf) Cl_4 происходит выделение твердого NH_4Cl , что ограничивает вредное влияние Cl^- . Растворение хлоридов Zr и Hf ведут в условиях, исключающих гидролиз, в частности применяют (Zr, Hf) $OCl_2 \cdot 8H_2O$, перекристаллизованный из конц. HCl. С этой же целью используют органич. р-ритель, насыщ. NH_4CNS . Наиболее высокий эффект разделения получают в роданидных р-рах, не содержащих посторонних анионов. Для получения таких р-ров водн. р-р соли Zr, Hf и хорошо растворимого роданида обрабатывают органич. р-рителем, применяемым далее для разделения, в частности эфира. Образующийся эф. р-р роданидов Zr и Hf практически не содержит анионы исходной соли. По окончании многоступенчатого процесса распределительного разделения из водн. фазы аммиаком осаждают Zr и оставшийся Hf, фильтрат подкисляют и, насытив роданидом, возвращают в цикл.

Л. Херсонская

78235 П. Производство графита. Марисик, Хатчингс (Production of graphite. Marisic Milton M., Hutchings Le Roi E.) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2780527, 5.02.57

Для получения непрерывным способом тонко измельченного графита из аморфного углерода, в частности нефтяного кокса (К), последний измельчают до размера 100—300 меш и нагревают в теплообменнике косвенного обогрева (ТКО) до $\sim 540^\circ$. Нагретый К смешивают с чистым O_2 , также предварительно нагретым в другом ТКО. Смешение происходит в смешительной зоне, в соответствующем канале, при этом на 2,0 ч. К берут 1,33 ч O_2 . Для разных исходных углеродсодержащих материалов отношение O_2 :С может колебаться от 1,33:2 до 1,33:1,2. Кол-во O_2 должно быть достаточным (но не избыточным) для поджига т-ры смеси при ее горении до 2760—3870°. Указанную смесь сжигают в горелке, расположенной в стальном реакторе циклонного типа. Горелка выполнена из огнеупорного материала; часть внутренней поверхно-

сти реактора, примыкающей к горелке, снабжена футеровкой из огнеупорного материала. В результате сгорания части С ($\sim 50\%$) и соответствующего количества т-ры другая часть С превращается в графит. Образующиеся частицы тонко измельченного графита взвешены в интенсивно циркулирующих внутри реактора газообразных продуктах сгорания (ГПС). ГПС и графит вначале охлаждаются в верхней части реактора, проходя через зону расположенного там ТКО. Попадаемый в зону смешения O_2 проходит внутри этого ТКО и подогревается до нужной т-ры. В нижней части реактора ГПС с графитом проходят через зону другого ТКО, по трубам которого циркулирует вода. Образующийся здесь перегретый пар с т-рой $\sim 537^\circ$ используют для подогрева измельченного К в соответствующем ТКО. Охлажденный чистый графит, опускающийся на дно реактора, отделяется от ГПС и его вывлекают из реактора. ГПС, содержащие графитовую мелочь, пропускают через сепаратор циклонного типа, также снабженный ТКО с циркулирующей по нему водой. Дополнительно охлажденную графитовую мелочь здесь отделяют от ГПС. Пар из ТКО сепаратора, в свою очередь, используют для подогрева К. ГПС, очищенные от графита и содержащие СО сжигают в горелке отдельного реактора, используя выделяющееся тепло для подогрева К. Теплопередача может быть осуществлена с помощью водяного ТКО. Весь процесс идет без введения тепла от дополнительного источника.

Л. Херсонская

78236 П. Метод разгрузки реакторов. Силард (Method for unloading reactors. Szilard Leo) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2778792, 22.01.57

Усовершенствован метод разгрузки отработанного ядерного горючего из нейтронных реакторов (Р), работающих на металлич. U. В каналы Р пропускают поток водяного пара и H_2 . Т-ра внутри Р при этом составляет $\sim 170^\circ$. В таких условиях U непосредственно в Р окисляется до UO_2 . UO_2 растворяют HNO_3 («той»), и р-р удаляют из Р. Отработанный металл U может быть также переведен в U_2S_3 или UCl_3 (пропуская H_2S или HCl соответственно).

Л. Херсонская

ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ.

МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ

Редакторы В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева

Серная кислота, сера и ее соединения

78237. Вопросы технико-экономического проектирования сернокислотных и фосфатно-туковых производств. Шапиро А. С., Вестн. техн. и экон. информ. Межотрасл. лабор. техн.-экон. исслед. и научно-техн. информ. Н.-и. физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, 1958, № 3 (8), 13—15

78238. За комплексное использование пиритных огарков. Ляпунов М. И., Пром.-экон. бюл. Совхоз Пермск. экон. адм. р-на, 1958, № 2—3, 34—37

78239. Обзор работы башенных систем МХП в 1956 г. Смыслов Н. И., Польщикова П. И., Научно-техн. информ. бюл. Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгицидам, 1957, № 5—6, 3—33

Описание и характеристика работы башенных систем для произ-ва H_2SO_4 на 17 а-дах Министерства хим. пром.-сти, основные показатели технологич. режима и расходные коэф. Указаны недостатки систем и мероприятия для их устранения. Г. Рабинович

78240. Современные способы сжигания природной и газовой серы. Гурфинкель М. Я., В сб.: *Вопр. получения сернист. газа из колчедана и серы*. Л., Госхимиздат, 1957, 115—124

Обзор. Установки для сжигания S за рубежом и в СССР, печи: отражательного типа, с разбрызгивающими форсунками, с распылением сжатым воздухом, с распылением в механич. форсунках расплавленной природной S, не содержащей As и Se. Рекомендуются: природной S производить паром или воздухом в пламенных установках выше уровня пола и разделенных внутренними перегородками для лучшего отставания S; в последнем отделении плавилки устанавливают погружные насосы; оптимальную т-ру S регулируют автоматич. Перед поступлением в печи S фильтруют в рамных фильтрах типа Келли. Рекомендуют сжигать S в интенсивных печах с механич. или воздушными форсунками и применять котлы-утилизаторы на давл. пара 13—24 атм (достаточное для энергетич. целей) с чугунной насадкой на стальных нагревательных трубах (для защиты от коррозии). Целесообразно также применять котлы со стальными трубами без защиты с таким давл. пара (40 атм), чтобы т-ра стенок труб была выше т-ры конденсации H_2SO_4 . Г. Рабинович

78241. Опыт сжигания серы в стационарных печах. Андабурский С. И., В сб.: *Вопр. получения сернист. газа из колчедана и серы*. Л., Госхимиздат, 1957, 124—131

Описан 17-летний опыт работы печей для сжигания S (по 40 т/сутки), установленных на Соликамском целлюлозно-бумажном комбинате. Из плавильного бака емкостью 40 т с паровым змеевиком S подают насосом с паровой турбинкой в форсунки печи. Печь представляет собой камеру, разделенную на 3 части (28 + 17 + 17 м³) и работающую под разрежением 10—20 мм вод. ст. у форсунок. Выходящие из печи газы с содержанием 14% SO_2 (при более высоком содержании S сгорает не полностью и сублимируется) проходят последовательно 2 водяных скруббера, (где охлаждаются от 1000—1100° до 30° и очищаются от механич. примесей и частично от Se), а затем электрофильтры для очистки от SO_3 и Se. Рассмотрены затруднения, вызываемые наличием примесей в газовой S 2- и 3-го сортов и другими причинами. В связи с большими расходами по ремонту и очистке баков, испытана вертикальная плавильная колонна с паровой рубашкой и выдвигаемым днищем; S плавится при соприкосновении с горячей стенкой и стекает; днище по заполнению золой выдвигают и очищают. Изменены конструкции форсунок, скрубберов электрофильтров. Описана печь Витенберга, установленная на комбинате «Сюлка» ЛатССР, производительностью 12 т/сутки S с распылением ее воздухом под давл. 2—2,5 атм; печь состоит из одной камеры с перегородкой против передней стенки на расстоянии 150 мм и отверстиями против форсунок; конц-ия SO_2 в газе 16—18%; необходимая очистка S от золы обеспечивается фильтрующей S через сетку и 2-кратным отстоем. Песочные фильтры для S и применение O_2 для сжигания S себя не оправдали. Г. Рабинович

78242. Опыт работы на серных печах. Морозов Г. Г., В сб.: *Вопр. получения сернист. газа из колчедана и серы*. Л., Госхимиздат, 1957, 132—134

Описан годичный опыт работы печей отражательного типа для сжигания S на Сумском суперфосфатном з-де. Печь разделена системой перегородок и сводами на 3 яруса. Нижнее отделение является ванной для расплавленной S, 2 верхних яруса служат для дожигания паров S, поступающих вместе с газами. Достигнута интенсивность горения 28 кг/м³ час и

конц-ия газа 11—12% SO_2 . Указаны конструктивные и технологич. недостатки печей. Г. Рабинович

78243. Некоторые вопросы сжигания серы. Кузьминых И. Н., В сб.: *Вопр. получения сернист. газа из колчедана и серы*. Л., Госхимиздат, 1957, 135—140

Опыт сжигания S в колчеданных печах. I. Из печей Геррессгофа были удалены все гребки; вал, охлаждаемый воздухом, вращался для обеспечения работы поршневого питателя, подававшего куски S на 3-й этаж печи, откуда она через отверстие в своде сразу же падала на 4-й рабочий свод, где плавилась, покрывая ~ 0,67 площади свода, испарялась и частью сгорала; на 5-й свод S не попадала. Пары S полностью сгорали в верхних этажах печи; конц-ия SO_2 в выходящих из печи газах составляла 14—15%, а производительности печи 4—4,5 т/сутки S (в 3 раза больше, чем колчедана). Самопроизвольное загорание чугунового вала в атмосфере паров S не наблюдалось. II. Печи пылевидного обжига были переведены без переделки с флотационного колчедана на S, дробленую на бегунах до размера грубого порошка (2—3 мм), который подавался в печь пневматически. Обнаружена взрывчатость тонкоизмельченной S в воздухе. Легко достигнута интенсивность сжигания 360 кг/м³ сутки и конц-ия SO_2 ~ 14%. Рассмотрены мероприятия для повышения конц-ии SO_2 в газе с целью получения более крепкой к-ты для варки целлюлозы: а) газ с конц-ией 17—18% SO_2 можно получить, вводя весь воздух, необходимый для сжигания S, непосредственно в топку, т. е. при работе без вторичного воздуха; камера дожигания должна иметь форму вертикального канала, через который смесь газа и паров S проходит сверху вниз; б) газ с конц-ией до 20% SO_2 можно получить за счет дополнительного окисления S с помощью Fe_2O_3 , находящейся в камере дожигания; образующаяся Fe_3O_4 быстро окисляется тут же даже при небольшом содержании O_2 в газе. Рассмотрен также вопрос о сжигании бедной S-руды (гаурдаксской, роздольской) в псевдоожиженном слое; приведены результаты лаб. опытов по сжиганию роздольской руды. Г. Рабинович

78244. Изучение процесса обжига серной руды роздольского месторождения в модели полочной печи.

Хват И. Б., В сб.: *Вопр. получения сернист. газа из колчедана и серы*. Л., Госхимиздат, 1957, 140—143

При обжиге роздольской руды (PP), содержащей 18—23% S, в модели колчеданной печи ВХЗ (без нулевого пода, 0,1 н. в.) полное удаление S из руды достигалось на 2—3 подах (при 2—3 об/мин. вала). Следовательно для обжига PP в колчеданных печах достаточно иметь 3 рабочих пода, а верхние этажи можно использовать в качестве камеры дожигания паров S. Ввиду наличия в PP известняка при обжиге образуются $CaSO_4$ и CaS ; огарок содержит (в %): SO_3 3, CaS 0,6; пыль содержит: SO_3 29, CaS 1, S 0,2. Потери S с пылью 3—5%, с газом 0,4%. Общая степень использования S 94—96%. Конц-ия SO_2 в газе 9—13%. Интенсивность обжига 190—210 кг/м³ в сутки (в пересчете на 45%-ную руду). Расчеты показывают, что необогащенную PP можно использовать взамен колчедана на з-дах УССР. Г. Рабинович

78245. Изучение обжига углистого колчедана. Амирова С. А., Печковский В. В., Паркачева В. В., *Ж. прикл. химии*, 1957, 30, № 12, 1735—1740

Лаб. опыты по сжиганию углистого колчедана (УК), содержащего 37,8% S и 14,1% C (помол 0,25—0,5 мм), показали, что выгорание S и C в потоке воздуха протекает с небольшой скоростью, которая увеличивается с повышением т-ры до 800°, а затем уменьшается ввиду спекания УК. Добавка Fe_2O_3 к УК не устраняет спекания и снижает скорость выгорания S.

Увеличение содержания S в УК снижает скорость выгорания S. Скорость выгорания S и C увеличивается при применении обогащенного воздуха; при содержании 31,4% O_2 спекания УК при 800—900° не происходит. При обжиге УК в потоке воздуха S в обжиговых газах находится в виде SO_2 , H_2S , CS_2 , COS и S; при обжиге УК с обогащенным воздухом можно получить обжиговые газы, в которых S находится главным образом в виде SO_2 . Библ. 7 назв.

Г. Рабинович
78246. Упрощение схемы очистки обжигового газа в производстве серной кислоты контактным методом.

Амелин А. Г., Хим. пром-сть, 1957, № 8, 463—468

Рассмотрены 6 схем очистки обжигового газа путем перевода примесей в туманообразное состояние, конденсации примесей на поверхности, комбинированной конденсации на поверхности и в объеме. Установлено влияние различных факторов на эти процессы. Наиболее проста очистка при обработке газа конц. H_2SO_4 , особенно при проведении 1-й стадии при повышенной т-ре. Приведены мероприятия по увеличению производительности очистного отделения. Библ. 11 назв.

Г. Рабинович

78247. Из опыта применения стальных змеевиков в холодильниках для серной кислоты башни дегидрататора. Катаев П. А., Недорезов В. И., Гущалюк И. А., Научно-техн. информ. бюл. Науч. ин-т по удобр. и инсектофунгисидам, 1957, № 5—6, 43—45

Pb-змеевики в погружных холодильниках для H_2SO_4 , вытекающей из 1-й башни и не содержащей нитрозы, были заменены змеевиками из стали-3. Последние работали ≥ 1 года при соблюдении следующих условий: к-та поступает в стакан из кислотоупорного кирпича, расположенный в центре ванны холодильника, и через отверстия внизу стакана с т-рой 70—75° выходит в ванну; змеевики свариваются только автогеном из бесшовных цельнотянутых труб диам. 50 мм; готовые змеевики прессуются водой на 4—5 ат; концевые трубы змеевиков на уровне зеркала к-ты обмазываются кислотоупорной замазкой; перед включением в работу змеевики пассивируются 12 час. к-той из 2-й башни, содержащей 9—10% HNO_3 с т-рой 70—80°; при остановке цеха необходима циркуляция воды в змеевиках.

Г. Рабинович

78248 Д. Хромооловянные и хромованадиевые катализаторы для производства серной кислоты контактным методом. Федорченко И. Г. Автореф. дисс. канд. техн. н., Харьковск. политехн. ин-т, Харьков, 1958

78249 П. Установка для регенерации серы из сероводорода. Сато Кадзуо, Исицука Хатио. Японск. пат. 4930, 23.06.56

В скруббер заливают 300 л подкисленной воды при 20° и растворяют в ней 0,72 м³ H_2S . С помощью насоса (давл. 4 атм) смесь через эжектор вместе с атмосферным воздухом распыляют в реакционной колонне. Р-р, собирающийся на дне этой колонны, переводят в резервуар, наполненный CS_2 . Частицы S, взвешенные в воде, полностью переходят в слой CS_2 . Воду, находящуюся в верхнем осветленном слое, удаляют. Добавляя к р-ру S в CS_2 водн. р-р NaCl, осаждают 342 г модификации S, плохо растворимой в CS_2 . Оставшуюся часть р-ра выпаривают и получают 518 г модификации S, хорошо растворимой в CS_2 . Степень извлечения S из H_2S = 95%. М. Гусев

78250 П. Способ обессеривания газов и извлечения элементарной серы из соединений серы, содержащихся в газах (Procédé pour la désulfuration des gaz et la récupération du soufre élémentaire contenu dans les composés sulfurés qu'ils contiennent) [Soc.

Française d'Oxycatalyse Oxy-France]. Франц. пат. 1133604, 29.03.57

Содержащиеся в природном или в промышленных газах S-соединения, в частности H_2S , окисляют в 8 воздухом над катализаторами, указанными во франц. пат. 1018100 и 1047797. Разб. H_2S окисляют селективно в таких условиях, чтобы полезные компоненты газа не окислялись. Процесс проводят, поддерживая т-ру р-ции: а) выше т. кип. S с последующей конденсацией S; б) между т-рой размягчения и т-рой испарения S с регенерацией циркулирующего катализатора вне реактора; в) ниже т-ры размягчения S с регенерацией катализатора механич. способом, напр. вибрацией. Примеры. 95%-ный H_2S смешивают с 2,5-кратным объемом воздуха и пропускают над катализатором с объемной скоростью 10 000 час⁻¹. К природному газу, содержащему 10% H_2S , добавляют 25% воздуха и пропускают над катализатором с объемной скоростью 100 000 час⁻¹.

Г. Рабинович

См. также: Автоматизация механич. колчеданных печей 77994

Азотная промышленность

78251. Производства азотной кислоты. Флетчер, Роберте (Nitric acid production. Fletcher W., Roberts N. W.), Brit. Chem. Engng, 1958, 3, № 3, 124—127 (англ.)

Обзор. История развития произ-ва HNO_3 , химия процесса, схема и описание современного агрегата для произ-ва HNO_3 . См. также РЖХим, 1958, 5222.

Г. Рабинович

78252. Производство азотной кислоты. Какита (Kakita Tetsuzo), Юсан, J. Sulphuric Acid Assoc. Japan, 1957, 10, № 11, 458—460 (японск.)

Описаны установки, применяемые на з-дах Японии для получения HNO_3 и окисления NH_3 . М. Гусев

78253. Применение кислорода в азотной промышленности. Мельников Е. Я., Каргин С. И., Кислород, 1958, № 1, 1—16

Обзор разработанных в СССР, внедренных и внедряемых способов применения O_2 для газификации бурых углей O_2 + H_2O -паром в газогенераторе ГИАЦ, непрерывной газификации кокса; газификации торфа; каталитич. конверсии углеводородных газов (UBG) O_2 + H_2O -паром; высокотемпературной некаталитич. конверсии UBG ; частичного некаталитич. окисления мазута и нефти; низкотемпературного окисления высших углеводородов попутных нефтяных газов; получения C_2H_2 из природного газа и получения конц. HNO_3 прямым синтезом. Библ. 19 назв.

Г. Рабинович

78254. Исследования по очистке водорода для синтеза аммиака. Ан Ли Тхэ, Дян Ги Сек, Хикак ка хвакак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти, 1957, 1, № 5, 263—271 (кор.)

Исследованы условия применения Cu-, Fe- и Ni-катализаторов для очистки от O_2 водорода (р-ция между H_2 и O_2), полученного электролизом (содержание O_2 0,0025—0,3%). Для Cu-катализатора при оптимальной объемной скорости пропускания H_2 55000 объемов на объем катализатора в час; для Fe- и Ni-катализатора при 500° соответствующая величина скорости равна 85 000. Приведены составы катализаторов. Библ. 8 назв.

Ли Мен-И

78255. Макрокинетика каталитического синтеза аммиака при высоких давлениях в проточной системе. Русов М. Т., Самарин Б. П., Сидоров И. П., Стрельцов О. А., Куркин Г. А., Третяк В. Г., Корякина Е. В., Тр. Гос. н.-и. и пром. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 7, 101—120

пат.
шленных
яют в 8
Франц.
эффективно
нты газа
вая т-ру
конденса-
й испаре-
лизатора
регенера-
р. вибра-
ивают с
над ката-
1. К при-
яют 25%
объемной
Рабинович
данным

летчер
cher W.
58, 3, № 3.

О₂, хими
агрегата
3, 5222.

Рабинович
Каката
thuric Acid
онск.)

ах Японии
М. Гусев
промыш-

и С. И.

ых и ин-
диффузии
горе ГИАЦ
ции торфа;
азов (УВГ)
екаталит.
окисления
окисления
ных газ;
получени
зв.

Рабинович
да для ст-
Сек. Хи-
м. пром-ст.

Fe- и Ni-
да (р-ции
м (содерж-
а при 250°
ускания Н,
час; для Fe-
щая велич-
авы ката-
Ли Мен-Ю
синтеза аз-
ной системы
оров И. П.
Третий
и в проект
— 120

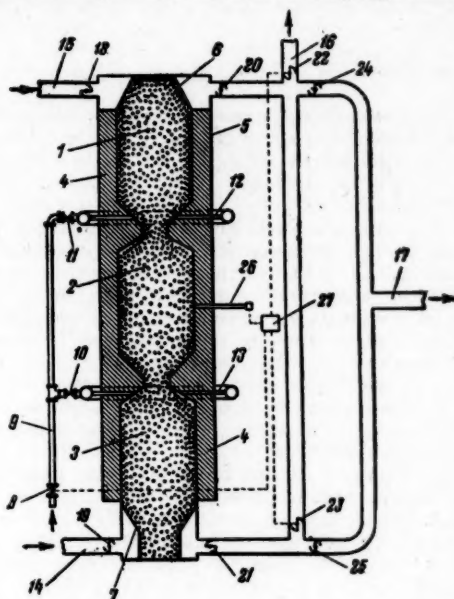
Исследовано изменение степени диффузионного влияния в зависимости от изменения конц-ии компонентов р-ции синтеза NH_3 на технич. дважды промотированном Fe-катализаторе с размером зерен 3,0—3,4 мм (крупный) и 0,5—1,0 мм (мелкий) при 100, 200, 300 ат, 325—500° и объемной скорости 9000—24 000 час⁻¹. Описана проточная установка и методики исследований, позволяющая измерять т-ру и конц-ию NH_3 в газовой смеси в отдельных участках длинного слоя катализатора. Установлено, что при т-рах > 400° скорость р-ции зависит от размера зерен весьма значительно. Производительность при мелких зернах катализатора больше, чем при крупных во всех конц-иях NH_3 по всей длине слоя; это различие растет с увеличением объемной скорости. Степень диффузионного торможения максимальна в начальном слое при низкой конц-ии NH_3 и уменьшается по мере приближения конц-ии NH_3 к равновесной. Подтверждено, что синтез NH_3 при т-ре > 400° в длинном слое катализатора размером > 1 мм протекает в переходных кинетич. режимах, изменяющихся по ходу газа от внешнего переходного к внутреннему переходному. Полученные зависимости имеют практич. значение для выбора общей длины слоя катализатора, размера зерен по ходу газа и оптимального режима работы колонны синтеза, производительность которой можно повысить при загрузке ее различным по величине катализатором: от мелкого (~2 мм) на входе до крупного (~6 мм) на выходе. Это целесообразно также ввиду большей прочности крупного катализатора, расположенного внизу, меньшего уноса мелочи с отходящими газами, улучшения условий формирования активной поверхности катализатора при восстановлении и более интенсивной р-ции на мелком катализаторе при низкой т-ре. Библ. 11 назв. Г. Рабинович 78256. Поглощение окислов азота твердыми сорбентами. Ганз С. Н., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 1, 138—140

Опыты по поглощению окислов N (ОА) различными твердыми сорбентами из отходящих газов цеха HNO_3 , содержащих 0,3% ОА (NO 60%, NO_2 40%), проводили при 18—20°, объемной скорости 1000 и 2000 м³/м³ час и линейной скорости газов 0,024—0,048 м/сек. Максимум адсорбционной способностью обладает активированный уголь (АУ), далее следует алюмосиликат и силикагель; все 3 сорбента работают долго при высокой степени поглощения ОА. Они способствуют катализу окислению NO , вследствие чего в порах сорбента образуется HNO_3 , удаление которой при десорбции возможно лишь при 200—350°. Наиболее целесообразным сорбентом является алюмосиликат — наиболее прочный и устойчивый при высокой т-ре; АУ при т-ре > 300° в присутствии O_2 может загореться, а силикагель при т-ре > 200° рассыпается в порошок. Остальные сорбенты — MnO_2 , CuO , гошкелит (60% MnO_2 + 40% CuO) и кокс обладают низкой адсорбционной способностью и трудно регенерируются. Библ. 5 назв. Г. Рабинович 78257. Получение гидроксилamina из 1-нитропропана. Асахара, Каяба, Акутагава (Asahara Tazuo, Kayaba Itsushi, Akutagawa Shingo), Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists' Soc., 1957, 6, № 6, 335—337 (японск.)

78258 П. Аппарат для фиксации азота. Нортон (Apparatus suitable for the fixation of nitrogen. Norton Charles L.), [The Babcock & Wilcox Co.]. Пат. США 2776872, 8.01.57

Аппарат для получения окислов азота путем нагревания воздуха до т-ры выше 2500° имеет три камеры 1, 2 и 3, образуемые жароупорной кладкой 4 внутри вертикального цилиндрич. кожуха 5. Верхняя и ниж-

няя части 5 свободны от футеровки и в этих полых частях 5 камеры 1 и 3 ограничиваются сетками 6 и 7. Камеры заполнены насадкой (Н) из гранулированного огнеупорного материала. В качестве Н для 2 должен быть применен наиболее жаропрочный мате-



риал, напр. MgO , в то время, как в 1 и 3 могут быть использованы менее ценные материалы, напр. Al_2O_3 и др. В аппарат через вентиль 8 по трубе 9 подается жидкое или газообразное топливо, которое инжектируется в нижнюю часть 1 или верхнюю часть 3 соответственно через вентили 10 и 11 и каналы 12 и 13. Воздух подается по трубам 14 и 15, продукты сгорания топлива удаляются по трубе 16, а воздух с окислами азота отводится по трубе 17. Аппарат снабжен заслонками 18—25 и работает циклически по схеме: разогрев Н — получение окислов азота. Для разогрева Н воздух подается в 14 и проходит 19, через 7 поступает в 3, предварительно нагревается, контактируя с ранее разогретой Н и смешивается с топливом, подаваемым через 8, 9, 10 и 13. Поднимаясь вверх, горячие продукты сгорания нагревают Н в 2 и 1, значительно охлаждаются при этом и удаляются через 6, 20 и 22 в 16; в этот период заслонки 24, 25, а также 18 и 19 закрыты. Постепенно поступающий воздух охлаждает Н в 3 и т-ра продуктов сгорания понижается. Чтобы предотвратить это периодически через 2—3 мин. вентили и заслонки автоматически переключаются так, что воздух поступает по 15 через 18 и 6 в 1, нагревается там, контактируя с горячей Н, и смешивается с топливом, которое теперь подается через 11 по каналам 12. Продукты сгорания еще более разогревают Н в 2, вновь нагревают Н в 3 и удаляются в 16 через 21 и 23. После ряда переключений потоков Н в 2 разогреется выше 2500° и элемент 26 через регулятор 27 прекращает подачу топлива через 8, закрывает 22 и 23 и открывает 24 и 25. Воздух, поступающий в аппарат через 14 или 15, предварительно подогревается в 3 или 1, разогревается до т-ры выше 2500°, контактируя с накаливаемой Н в 2 с образованием окислов азота. Затем газ быстро охлаждается в следующей, относительно более холодной камере, что предотвращает обратную р-цию, и удаляется через 24 или 25 в 17. Когда т-ра Н в 2 упадет ниже 2500°, элемент 26 через 27 закрывает 24 и 25, открывает 22 и 23, а

также вентиль 8; при этом вновь начинается период разогрева Н. Для получения достаточно высокого выхода окислов азота процесс желательно проводить при давлениях не выше 0,14—0,7 атм. А. Ровинский

См. также: Экономич. выделение NH_3 из природного газа 79103

Содовая промышленность

78259. О неравновесном состоянии системы в процессе карбонизации аммиачного рассола. Шокин И. Н., Оглоблина И. П., Соловьева А. С. Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 108—118

Показано, что при карбонизации аммиачного рассола состав его в значительной степени отличается от равновесного. Степень удаленности состава р-ра от равновесного зависит от т-ры. На всем протяжении процесса карбонизации аммиачного рассола имеется карбаматное пересыщение и в конечной стадии — кристаллизационное. Показана связь между равновесным и неравновесным р-ром и указана методика расчета полного состава неравновесного р-ра и соответствующего ему равновесного р-ра. Впервые экспериментально определены суммарные давления паров CO_2 , NH_3 и H_2O при 20, 40, 50 и 60° над неравновесными аммиачно-солевыми р-рами в процессе их карбонизации. Выведено уравнение, позволяющее по известному неравновесному составу жидкой фазы рассчитать «метастабильные» парциальные давления CO_2 над р-рами при карбонизации аммиачного рассола. Предложена методика для ускоренного определения утрат паров над р-рами статистическим методом. Библ. 8 назв. Н. Ширяева

78260 П. Получение бикарбоната аммония. Брукс (Manufacture of ammonium bicarbonate. Brooks Richard) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 742386, 30.12.55

NH_4HCO_3 получают в циклич. процессе, состоящем из 3 ступеней. 1. NH_3 и CO_2 поглощают в эквимолекулярных кол-вах в башне с насадкой при атмосферном давлении маточным р-ром, содержащим CO_2 и NH_3 в весовом соотношении от 1:1 до 3:4 и почти насыщенным ими [почти насыщенным NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{HCO}_3$ при 30°]; причем т-ра р-ра повышается с 30—35° до 45—50°; можно применять CO_2 из известковой печи; избыток CO_2 в поступающем газе должен составлять $\leq 20\%$; р-р может содержать в-ва, изменяющие форму кристаллов, напр., стекловидные полифосфаты; до основной абсорбции к р-ру можно добавить NH_3 , а затем охладить р-р; выходящие из башни газы промывают водой для улавливания NH_3 и полученный р-р применяют в качестве «свежей воды», необходимой для р-ции получения NH_4HCO_3 . 2. Выходящий из башни р-р охлаждают до 25—30° (25—27°), причем он пересыщается NH_4HCO_3 . 3. Пересыщ. р-р поступает в суспензию кристаллов NH_4HCO_3 -зародышей, что вызывает кристаллизацию, причем т-ра повышается до 30—35°. После отделения кристаллов NH_4HCO_3 в центрифуге, маточный р-р с добавлением свежей воды возвращается в цикл. Г. Рабинович

Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли

78261. Ионный обмен в переработке и получении солей. Сенявин М. М., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 754—758

Обзор. Показана принципиальная возможность при-

менения ионного обмена и ионообменной хроматографии на примере выделения солей рубидия и цезия. Библ. 31 назв.

78262. Номограмма для определения давления пара над водным раствором хлористого лития. Дейвис (Nomogram: vapour pressure of aqueous lithium chloride. Davis D. S.), Chem. and Process Engng., 1958, 39, № 5, 175 (англ.)

78263. Новое в технологии производства сернистого натрия. Филиппов В. П., Вейсбад И. М., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 752—754

Приведены схемы и описание механизированного агрегата, состоящего из обогреваемой газом вращающейся печи для восстановления Na_2SO_4 углем, камеры для гашения плава, непосредственно связанной с печью, и камеры для улавливания пыли. Раскаленный плава при 800—1000° из печи спускается самотеком в находящийся в камере гашения подогретый до 85—100° 15—20%-ный щелок. Выщелачивание Na_2S происходит во время гашения, причем удаляется значительное кол-во воды и получается щелок, содержащий 380—402 г/л Na_2S . Продолжительность цикла 3—4 часа. Затем щелок подается на осветление в центрифугу непрерывного действия и далее на упарку, где получается плава, содержащий ~ 73% Na_2S (максим. до 79%) и почти не содержащий Na_2SO_4 . В качестве сырья можно применять отбросные сульфиты (произ-в фенола, β -нафтола и др.) и антрацитовую мелочь. Выход Na_2S составлял 85,2%. Библ. 7 назв.

Г. Рабинович

78264. Расчет состава растворов методом определителей при концентрировании морской воды. Харада (Harada Takeo), Нихон сию-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 6, 305—314 (японск.; рез. англ.)

При помощи метода определителей рассчитывали состав р-ров и кол-во выпаренной воды в процессе концентрирования морской воды при 25 и 110°. Этот метод позволяет легко рассчитать с любой точностью многокомпонентную систему, тогда как графич. метод ограничивается 3-компонентной системой. Однако расчет по этому методу занимает много времени. При расчете выбирают треугольную диаграмму с прямым углом, которая удобней равнобедренной треугольной диаграммы. В последнем случае пришлось бы использовать спец. треугольное поле с углом в 120°. Для упрощения и общности иллюстрации необходимы ступеней расчета по этому методу была рассчитана ионная система $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ вместо $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{MgSO}_4 - \text{KCl}$. Обсуждено использование проекции, имеющей больше 3 сечений. Библ. 19 назв.

Из резюме автора

78265. Получение гидроокиси магния из карбидов кальция и хлористого магния. Ии. Такасима, Фудзимото (Takashima Shiro, Fujimoto Tadao), Нихон сию-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 5, 254—259 (японск.; рез. англ.)

Рассмотрены вопросы, связанные с произ-вом $\text{Mg}(\text{OH})_2$ наряду с C_2H_2 из CaC_2 : 1) Определена зависимость между конц-ией MgCl_2 и скоростью фильтрации, получаемой $\text{Mg}(\text{OH})_2$. 2. Найдено влияние т-ры р-ции на процесс фильтрации. 3. Определены продолжительности отмывки и фильтрации, а также степень эффективности отмывки и кол-во оставшегося в готовом продукте Са. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 40204

Из резюме автора

78266. Современное состояние производства карбидов кальция (в Японии). Ивасиро Тосио, Никкай гашпо, Nikkakyō gesho, 1957, 10, № 11, 572—575 (японск.)

78267. Ацетиленовый генератор «сухого» разложения карбида кальция. Ростовцев И. Я., Вестн. Совнархоза, 1958, № 5-6, 34-37

78268. Цинковая пыль. Получение, свойства, методы анализа. Имаи Хиреси, Кагаку-но рёики, Kagaku-no-gyoki, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 12, 980-985 (японск.)
Обзор. Библ. 41 назв.

78269. Бораны, новое горючее с высокой теплотворной способностью. Рое (Les boranes, nouveaux carburants a pouvoir calorifique élevé. Roos André), Génie civil, 1958, 135, № 7, 159-161 (франц.)
Обзор. В и его свойства; строение боранов, их получение и теплотворная способность (напр. для этилдиборана теплотворная способность 36000 кал/л).

Ю. Михайленко
78270. Исследование фазового состава продуктов спекания в глиноземном производстве. Аракелян О. И. В сб.: Легкие металлы, 3, Л., 1957, 54-60

78271. Взаимодействие β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ с растворами алюмината натрия. Малышев М. Ф., Цветн. металлы, 1958, № 1, 52-56

Исследован процесс взаимодействия β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (I) с р-рами алюмината Na, протекающий при выщелачивании (B) алюминатных спеков и ведущий к вторичным потерям щелочи (вследствие каустификации Na_2CO_3) и Al_2O_3 . Опыты проведены в лабор. масштабах с искусственно приготовленным I, структура и модификации которого полностью соответствовали I алюминатных спеков. На основании расчетов и подтвердивших их эксперим. данных показано, что полнота р-ции распада I может быть определена по степени каустификации Na_2CO_3 и по снижению конц-ии Al_2O_3 в р-ре. Зависимость между изменениями конц-ий Al_2O_3 и Na_2O , обусловленная взаимодействием I с содово-щел. алюминатными р-рами, определяется ф-лой $\text{Na}_2\text{O}_{\text{нб}} \rightarrow \text{ку} = 2,07 A \text{ г/л}$, где $\text{Na}_2\text{O}_{\text{нб}} \rightarrow \text{ку}$ — каустификация Na_2CO_3 в р-ре (г/л) и A — потери Al_2O_3 . В условиях содового B алюминатных спеков происходит полный распад I по р-ции: $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \rightarrow \text{р-р} \rightarrow 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{р-р}$. Предполагавшаяся Мазелем (Произ-во глинозема. Металлургия, 1955, с. 272) р-ция $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ в условиях B не наблюдается. Библ. 8 назв.

Л. Херсонская
78272. Применение сульфатов алюминия. Наварро-Рамос (Sulfatos de aluminio — Tipos e aplicaciones. Navarro Ramos Armando), Engen. e quim., 1958, 10, № 1, 1-4 (порт.)

Обзор. Применение сульфатов Al для получения Al_2O_3 , адсорбентов, криолита и др. хим. продуктов. Приведена экономика произ-ва сульфата Al.

В. Матвеев
78273. Селективная флотация карбонатно-фосфоритной руды. Эйгелес М. А., Хонина О. И., Волова М. Л., Хим. пром-сть, 1957, № 8, 473-476

Показана возможность селективного разделения карбонатных и фосфатных минералов при флотации (Ф) карбонатно-фосфоритной руды алкилсульфатом Na (собираетель). Изучение флотационных свойств входящих в руду минералов показало, что Ф доломита хорошо проходит в широких пределах pH, кальцита — в слабощел. среде; фосфориты плохо коллектируются алкилсульфатом Na. Предложена схема селективной Ф, которая включает Ф карбонатов алкилсульфатом с 3 перечистками и контрольной Ф. В перечистках применяют жидкое стекло для лучшего разделения карбонатов и фосфатов. Из хвостов контрольной карбонатной Ф более сильным собирателем — олеиновой к-той (расход 300-500 г/т) — флотируют фосфат в присутствии жидкого стекла (200-300 г/т). Фосфоритный концентрат перецищают. Хво-

сты контрольной фосфоритной Ф являются силикатным продуктом. Из руды с содержанием 16,8% P_2O_5 и 20% CO_2 получают фосфоритный концентрат с содержанием P_2O_5 35% при извлечении 92%, карбонатный продукт с содержанием 40% CO_2 при извлечении 85% и силикатные хвосты. Библ. 9 назв.

Л. Барский
78274. Производство двуокиси титана за рубежом. Хазин Л. Г., Хим. пром-сть, 1958, № 3, 189-195

Обзор. Библ. 20 назв.
Н. Ш.
78275. Молибден. Применение в различных областях. Данцигер (Molybdenum — a versatile element. Danziger Benjamin H.), Sci. Counselor, 1958, 21, № 1, 3-6, 39 (англ.)

Обзор. Свойства Mo, применение его в металлургии, сельском хозяйстве, а так же в качестве смазочного в-ва (MoS_2), катализаторов, пигментов и др.

Г. Рабинович
78276. Применение фтора в химической промышленности. Хиль-Монтеро (El flúor en la industria química. Cil Montero J.), Ion, 1958, 18, № 203, 388-390 (исп.)

78277. Получение фтористого водорода воздействием серной кислоты на фтористый натрий. Богачов Г. Н., Голубченко Н. П., Тр. Уральского и.и. хим. ин-та, 1957 (1958), вып. 5, 288-290

В Pt-чашке тщательно смешивают NaF (чистота 98,58%) и х. ч. H_2SO_4 конц-ии $\geq 75\%$ в стехиометрич. соотношении, затем смесь помещают в муфельную печь, нагретую до 500° , на 2 часа. Получают HF и Na_2SO_4 , содержащий примесь NaF.

Н. Шиярева
78278. Производство соляной кислоты. У Чжи-гао, Ли Дао-чунь, Хуасюэ тунбао, 1956, № 10, 27-32 (кит.)

78279 П. Метод повышения устойчивости концентрированной перекиси водорода, находящейся в контакте с нержавеющей сталью и алюминиевыми сплавами. Гринспан (Method of improving stability of concentrated hydrogen peroxide in contact with stainless steel and aluminum alloys. Greenspan Frank P.) [Machinery and Chemical Corp.], Пат. США 2782100, 19.02.57

Для защиты от разложения конц. водн. р-ров H_2O_2 , хранящихся в емкостях (Е) из нержавеющей стали или алюминиевых сплавов, поверхность (П) Е предварительно контактируют в течение 1 часа с $\sim 20\%$ водн. р-ром H_2O_2 , содержащим $\geq 0,001\%$ H_3PO_4 . Затем этот р-р удаляют с П, и в Е заливают оставляемый в ней на хранение 70%-ный р-р H_2O_2 , который содержит 0,0005% H_3PO_4 . Применение H_3PO_4 предпочтительно, хотя могут быть использованы в-ва, выделяющие или содержащие к-ту. При хранении H_2O_2 в Е со стабилизированной таким образом П имеет место лишь незначительное разложение H_2O_2 . Кроме того, исключается разрушение П. Храниться таким путем могут и более концентрированные р-ры, однако, хранение менее конц. р-ров невозможно.

Л. Херсонская
78280 П. Способ и аппарат для получения гидроокисей металлов (Fremgangsmåte og apparat for fremstilling av alkalimetallhydroksyder) [Rumianca S. p. A.] Норв. пат. 88715, 11.02.57

Аппарат для разложения амальгам щел. металлов состоит из полочного конденсатора, установленного над колпачковой колонной (К), самой колпачковой К и трубчатого теплообменника под К. Амальгаму вводят в междутрубное пространство теплообменника, откуда она по центральной осевой трубе К поднимается в распределитель над верхней тарелкой. Через полочный конденсатор пропускают воду, которая поглощает тепло пара и H_2 , поднимающихся из К. Амальгама и вода спускаются по тарелкам К, на ко-

торых в сетках помещена графитовая насадка. Hg уходит через сливной штуцер теплообменника в горизонтальный желоб, где остатки амальгамы разлагаются водой (текущей противотоком к Hg). Р-р NaOH спускают из камеры через штуцер над теплообменником. В К разлагается 80% амальгамы, остальные 20% в горизонтальном желобе. Концентрация NaOH достигает 73—78 вес.%. К. Герцфельд

78281 П. Производство негигроскопичной столовой соли. Икава, Тацудзи. Япон. пат. 3732, 22.05.56

К р-ру поваренной соли (ПС) добавляют р-р Na_2CO_3 ; MgCl_2 , содержащийся в виде примеси в р-ре ПС, превращают в MgCO_3 . Р-р имеет слабо выраженный щелоч. характер. Р-р подогревают и осаждают кристаллы ПС. Содержание MgCO_3 , который выпадает вместе с кристаллами ПС, настолько незначительное (около 0,5%), что его практически в расчет можно не принимать. Пример. ПС растворяют в 3—4 ч. воды, добавляют к этому р-ру р-р Na_2CO_3 до тех пор, пока MgCl_2 , содержащийся в р-ре в виде примеси, не перейдет в MgCO_3 и в р-ре не образуется взвесь белого цвета. Р-р подогревают и из него выпадают кристаллы ПС. Содержание MgCO_3 — 0,5%. Выпавшие кристаллы соли центрифугируют, сушат в потоке подогретого воздуха и размалывают. В. Зломанов

78282 П. Удаление хлоридов и хлоратов из неочищенных хлоритов. Ито Такудзи. Японск. пат. 4932, 23.06.56

К нейтр. или слегка подкисленному р-ру хлоритов, содержащему хлориды и хлораты, добавляют растворимые соли Pb. Выпавший нерастворимый $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ фильтрацией или декантацией отделяют от растворимых хлоридов и хлоратов. К нерастворимому осадку $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ добавляют р-р карбоната щел. металла, отделяют фильтрацией или декантацией выпавший PbCO_3 и получают хлорит щел. металла, почти не содержащий хлориды и хлораты. Пример. 100 г неочищ. хлорита натрия (NaClO_2 — 67%, NaCl — 7,7% и NaClO_3 — 9,3%) растворяют в 600 мл воды. Тщательно перемешивая р-р, добавляют к нему 400 мл водн. р-ра $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (содержание $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ в р-ре 120 г) с т-рой 40°. Вначале добавляют р-р ацетата свинца по 30 мл/мин, затем, когда из р-ра начнет выпадать осадок $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ — по 15 мл/мин. После этого р-р охлаждают до 15° и продолжают перемешивать в течение 30 мин. Выпавший осадок представляет крупнозернистый порошок. Его путем декантации и фильтрации отделяют от р-ра, промывают несколько раз небольшими кол-вами воды и получают 120 г $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ (выход 95%) и р-р, содержащий NaCl — H_2O . К полученному $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ добавляют 300 мл водн. с т-рой 30° и 200 мл водн. р-ра Na_2CO_3 (содержание Na_2CO_3 в р-ре 37 г) по 10 мл/мин все время тщательно перемешивая р-р. Жидкость подогревают до 30° и перемешивают 30 мин. После этого р-р декантируют, фильтруют и осадок промывают водой. Отфильтрованный р-р, содержащий NaClO_2 , концентрируют под вакуумом и получают кристаллы NaClO_2 99,3%-ной чистоты. В. Зломанов

78283 П. Составы с тройными бориды металлов. Штейнц (Ternary metal boride compositions. Steinitz Robert) [Borolite Corp.]. Пат. США 2776468, 8.01.57

Для получения материала (М) (заменитель твердых сплавов на основе карбидов W, пригодный для изготовления режущих элементов металлообрабатывающего инструмента), обладающего высокой прочностью и твердостью (твердость по Роквеллу А 87—90), не содержащего С, смешивают порошки элементарных Мо (70—30 ат.%), В (15—60 ат.%) и Ni (или Co) (1—40 ат.%), затем прессуют и подвергают нагре-

ву в защитной атмосфере до 1500—1800°. При этом образуется спцементированный М, в который входят главным образом тройный борид Mo_2MeB_2 (I) (где Me — Ni или Co) и бинарное соединение MO_2B (II), кроме того, сплав Мо с Ме. Готовый М на 75—85% состоит из I и II. Наилучшими свойствами обладают М, в которых соотношение между тройным и бинарным бромидом 3:1 + 1:3 (1:1). Предпочтительно предварительное приготовление I и II с последующим совместным измельчением (до размера 1—3 м). Измельченную массу прессуют под давл. ~ 0,15—0,8 т/см² и спекают в атмосфере H_2 1—3 часа при 1250—1600°. Спрессованный М можно подвергать предварительному спеканию (также в атмосфере H_2) в течение 30 мин., а затем — формованию и окончательному спеканию в приведенных выше условиях. В другом варианте осуществляют горячее прессование при 1400—1600°. В качестве исходных продуктов рекомендуют также следующие составы: I + II + Ni; II + Ni; MoB + Ni и I + Ni + B + Mo. Л. Херсонская

78284 П. Вращающийся выщелачиватель. Кардон (Rotary digester. Cardon Paul B.) [Minerals Refining Co.]. Пат. США 2776877, 8.01.57

Предложен аппарат для выщелачивания частиц твердого материала, в частности руд, содержащих редкие земли. Аппарат представляет собой резервуар (Р), рассчитанный на повышенное давление. На кожух Р надеты 2 бандаж, опирающиеся на ролики. Один из указанных роликов приводится во вращение с помощью спец. устройства и, в свою очередь, за счет силы трения вращает Р. Внутри Р находятся шары или прутья, предназначенные для измельчения выщелачиваемого материала. Р выполнен в виде 2 половин, снабженных выступающими наружу фланцами из теплопроводящего материала. С помощью указанных фланцев осуществляется герметичное соединение обеих половин Р. Фланцевое соединение расположено между бандажками. Между этими же бандажками (под фланцевым соединением) расположена горелка, нагревающая фланцы Р и обеспечивающая таким образом подвод тепла к Р в процессе его вращения. Л. Херсонская

78285 П. Усовершенствования в обработке ильменита. Бломфельд (Perfectionnements à l'attaque de l'ilménite. Blumenfeld Joseph) [Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse]. Франц. пат. 1129654, 24.01.57

Предлагается усовершенствованный способ получения TiO_2 из ильменита обработкой его H_2SO_4 в присутствии 2—5% торфа. Добавка торфа способствует устранению недостатков в применяемых способах: исключает добавку металлич. железа для перевода окиси железа в состояние закиси и обеспечивает более полный переход TiO_2 в р-р благодаря разрыхлению массы обрабатываемого ильменита. М. Остроухов

78286 П. Улучшение качества трехокси ванадия, используемой для производства дуктильного ванадия. Келли (Quality of vanadium trioxide for the manufacture of ductile vanadium. Kelly John C R.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2776871, 8.01.57

С целью удаления N_2 из V_2O_5 , полученной при низкотемпературном восстановлении V_2O_5 водородом, трехокись обрабатывают водяным паром в нагретой до 350—650° реакционной камере. Концентрация водяного пара в потоке инертного по отношению к V_2O_5 газа-носителя (H_2 , Ar или He) должна отвечать точке росы от 0 до 60° (40—60°), что соответствует 51,4—130,5 мл H_2O на 1 л газа-носителя. Аналогичный способ очистки от N_2 может быть применен к другим ванадиевым (или гипованадиевым, соединениям) с валентностью

При этом
входит
(I) (II)
(O₂V (II),
75—95%,
обладают
и бинар-
относительно
последую-
1—3 м),
~ 0,15—
часа при
ать пред-
N₂) в те-
ончатель-
их. В дру-
ание при
рекоме-
II + Ni;
ерсонская
Кардона
erals Re-

и частиц
ащих ред-
увар (P),
кожу P
Один из
ие с по-
за счет
шары или
ыщелачи-
половин,
цами из
казанных
ение обо-
положено
ками (под-
елка, на-
ким обра-
ния.

ерсонская
ильмен-
l'attaque
[Fabriques
Mulhouse]

б получе-
O₂ в при-
осуществуют
способах
перевод
спечивает
и разрых-

Остроухов
ванадия
ого вана-
le for the
h n C.R.)
2776871.

при вы-
одородом
нагретой
водяного
V₂O₅ газа-
очке росы
—130,5 м
соб очист-
надвигает
вместности

ниже 3. Металлич. V, полученный Ca-термич. спосо-
бом из очищ. низших окислов, содержит миним. кол-ва
N₂ и может подвергаться механич. обработке при ком-
натной т-ре. Л. Херсонская

78287 П. Получение сырого никеля из никелевого
штейна с помощью натриевых соединений. Хори и
Таро. Японск. пат. 4658, 18.06.56

Никелевый штейн в присутствии восстановителя и
соединений Na, например, NaOH или Na₂CO₃ плавят в
печи, футерованной углем, и получают неочищ. Ni.
В. Зломанов

УДОБРЕНИЯ

Редактор И. Л. Гофман

78288. Производство сульфата аммония в сатураторе
распылительного типа. Окамура, Накадзима,
Исбаси (Okamura Takuzo, Nakajima
Yuukichi, Ishibashi Masaichi), Нанрё
кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1957, 36, № 367, 818—824
(японск.; рез. англ.)

Вместо обычного сатуратора периодич. действия был
установлен сатуратор распылительного типа. Приведе-
ны схемы и описание работы установки, указаны ее
преимущества и недостатки. Для хорошей работы не-
обходима автоматизация регулирования кислотности
и подачи газа. Г. Рабинович

78289. Получение железа и фосфатного шлака из
феррофосфора — побочного продукта производ-
ства фосфора. Поттс, Скотт, Кэмпбэлл,
Уилбэнкс (Iron and phosphate slag from byproduct
ferrophosphorus. Potts J. M., Scott W. C., Jr.,
Campbell J. U., Wilbanks J. A.), J. Electrochem.
Soc., 1958, 105, № 3, 148—151 (англ.)

Опыты по переработке Fe₂P проведены Tennessee
Valley Authority (шт. Алабама, США) в однофазной
электрич. печи с внутренним диам. 2 м, глубиной
1,5 м, со стенками, сложенными из графитовых бло-
ков, стойких по отношению к расплавленному фос-
фатному шлаку (ФШ), и подом, футерованным маг-
незитом, стойким по отношению к расплавленному
железу, содержащему мало Р. Шихта состояла из
Fe₂P, содержащего 24,4% Р, прокаленной Fe-руды, со-
держащей 59% Fe и 13,3% SiO₂ (размер кусков
~ 38 мм) и извести (95% CaO) с размером кусков
~ 25 мм; непрокаленная Fe-руда вызывала кипение
ФШ и печь работала плохо. При мощности печи 350 кВт
оптимальные результаты получены при напряжении
75—100 в между 2 электродами (диам. 30 см) и ших-
те, содержащей 110% стехиометрич. кол-ва CaO, необ-
ходимой для мол. соотношений CaO : P₂O₅ = 4 : 1 и
CaO : SiO₂ = 1 : 1, и 135% стехиометрич. кол-ва Fe-ру-
ды, необходимой для окисления Р. Р-ция происходит
приблизительно по ур-нию: 6Fe₂P + 5Fe₂O₃ · 3SiO₂ +
+ 15CaO = 22Fe + 3(5CaO · P₂O₅ · SiO₂). Из 1 т Fe₂P,
1,8 т Fe-руды и 1,3 т извести получено: 1,3 т высокока-
чественного железа, содержащего 0,8% Р, и 2,5 т
ФШ, содержащего 22,1% P₂O₅, из них 99% растворим-
ной в нейтр. р-ре NH₄-цитрата (при измельчении ФШ
до размера частиц 0,18 мм). ФШ представляет интерес
как Р-удобрение или как кормовая добавка для скота.
Расход электроэнергии составляет 1761 кВт-ч/т Fe₂P.
Г. Рабинович

78290. Применение теории растворимости электроли-
тов к исследованию физико-химических свойств
гранулированных смешанных удобрений. Фонта-
на (La teoria dell'influenza di solubilità fra elettro-
liti quale mezzo di indagine sul comportamento chimi-
co-fisico dei concimi granulari complessi. Fontana
Paolo), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna,
1957, 15, № 4, 106—108 (итал.)

Рассмотрены теоретич. основы растворимости
электролитов для объяснения положительного влияния
растворимости некоторых солей на растворимость
CaHPO₄, содержащегося в смешанных удобрениях.

Из резюме автора

78291 П. Способ получения технического, устойчиво
белого, несслеживающегося сульфата аммония.
Адельсбергер (Verfahren zur Herstellung eines
technischen, weißen, farb- und lagerbeständigen Ammo-
niumsulfats. Adelsberger Alfred) [Gelsenkir-
chener Bergwerks-A.-G.]. Пат. ФРГ 1011406, 12.12.57
Кристаллич. (NH₄)₂SO₄ (I) (500 кг), содержащий
0,026% Fe, после центрифугирования и промывки
образуют р-ром гидразин-, дигидразинсульфата
(II) или хлорида, предпочтительно р-ром II (5 л
5%-ного) в насыщ. р-ре I; при этом соли гидразина
восстанавливают содержащийся в I Fe₂(SO₄)₃ в FeSO₄,
а последний образует белые, нерастворимые комплекс-
ные соли, напр. состава (N₂H₄)₂H₂SO₄ · FeSO₄, не окис-
ляющиеся на воздухе, не вызывающие выделения
пахнущего пиридина из его соли с H₂SO₄ и не разла-
гающиеся (до 190°) при сушке. Г. Рабинович

78292 П. Способ получения фосфорных удобрений,
состоящих из кальцийкалийфосфата, из фосфидов
металлов, в частности из феррофосфора и добавок.
Родис, Хартман (Verfahren zur Herstellung von
aus Calciumalkaliphosphat bestehenden Phosphatdü-
ngemitteln aus Metallphosphorverbindungen, insbeson-
dere Ferrophosphor, und Zusätzen. Rodis Franz,
Hartmann Fridolin) [Knapsack-Griesheim A.-G.].
Пат. ФРГ 1007787, 21.11.57

Шихту, состоящую из фосфида металла, в частности
феррофосфора (I), соединения щел. металла и CaO
в мол. соотношении, необходимом для образования
фосфата Ca и щел. металла, напр. CaNaPO₄, подвергают
окислительному обжигу, предпочтительно со спекани-
ем. Полученную массу измельчают и отделяют (отсе-
вом или воздушной сепарацией) фосфат от металла и
его окислов. Содержащиеся в I микроэлементы пере-
ходят в фосфат. Можно также: в качестве источника
CaO применять отход произ-ва C₂H₂ из CaC₂; заменять
часть CaO магнезитом или доломитом; применять I,
содержащий 5—10% Si (побочный продукт электро-
термич. произ-ва Р); добавлять к шихте измельчен-
ный продукт (для предупреждения плавления ших-
ты); добавлять к шихте природный фосфат (или дру-
гие фосфаты и Р-соединения) в таком кол-ве, чтобы
в конечном продукте ≤ 2/3 P₂O₅ получались из этих
добавок; кол-во соединений щел. металла в шихте
брать в соотношении Na : P ≤ 1, напр. 0,6; проводить
обжиг на агломерационной ленте. Пример. Шихту из
100 вес. ч. измельченного I (17,5% Р, 10% Si), 100 ч.
гашеной извести и 17 ч. Na₂CO₃ гранулировали с до-
бавкой 15% воды, а затем нагревали пламенем сверху
на агломерационной ленте 10 мин., причем внутри
массы т-ра достигала 1600°. Охлажд. массу измельчили
и после отсева металл. части получили продукт, со-
держащий 18% P₂O₅, из них 95% в форме, раствори-
мой в 2%-ной лимонной к-те. Выход общей P₂O₅ 96%.

Г. Рабинович

78293 П. Способ получения фосфорных удобрений,
содержащих органические вещества. Репперт
(Verfahren zur Herstellung von Phosphatdüngemitteln
mit einem Gehalt an organischer Substanz. Reppert
Rüdiger Lothar von) [Chemische Werke Albert].
Пат. ФРГ 1008325, 21.11.57. Доп. к пат. (РЖХим, 1957,
31307).

Перед разложением к-той к смеси природного фос-
фата с труднорастворимыми гумусовыми в-вами
и (или) наполнителями, напр. сухими древесными

опилками, кизельгуром, и(или) порошковидными удобрениями, добавляют мелассу. Полученные удобрения содержат в этом случае больше органич. в-в и N и, кроме того, улучшают структуру почвы. Пример. Смесь 24,5 ч. древесных опилок, 22,6 ч. природного фосфата (33—34% P_2O_5), 9,8 ч. KCl (60% K_2O) подают непрерывно в тарельчатый гранулятор, приспособленный для разложения фосфата, где у входа смесь обрызгивают 24,5 ч. мелассы (N 5%, K 9%, органич. в-в 67%, воды 18%), затем 20,6 ч. 78%-ной H_2SO_4 и, наконец, добавляют под слой массы 4 ч. жидкого NH_3 . Ввиду значительного выделения тепла испаряется много воды и получается удобрение, содержащее (в %): N 5, P_2O_5 8, K_2O 8, органич. в-в 36, влаги 6,5.

Е. Бруцкус
78294 П. Способ получения непылящего и несслеживающегося удобрения, содержащего калий. Шпетлинг, Буэ (Verfahren zur Herstellung von nicht staubenden und nicht backenden kalisalzhaltigen Düngemitteln. Spetling Friedrich, Buhe Erich) [Burbach-Kaliwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 967767, 12.12.57

Сухое, мелкозернистое или пылящее удобрение (K-соль, томасшлаковую муку) смешивают с влажной K-солью, полученной при флотации и содержащей остатки флотореагентов; последние обволакивают отдельные кристаллы, что предупреждает рекристаллизацию мелких кристаллов при хранении удобрения. Пример. К K-соли (50% K_2O) с влажностью (после флотации и центрифугирования) 4—5% добавляют в соотношении 1:1 сухую K-соль (50% K_2O) и получают несслеживающийся продукт с влажностью 2—2,5%.

Е. Бруцкус
78295 П. Способ получения смешанных удобрений. Репперт (Verfahren zur Herstellung von Mischdüngemitteln. Reppert Rüdiger Lothar v.) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 1011440, 19.12.57

В непрерывном процессе суперфосфат, один или в смеси с другими удобрениями, в присутствии циркулирующего гранулированного суперфосфата обрызгивают в тарельчатом грануляторе одновременно или последовательно разб. H_2SO_4 и NH_3 -водой. H_2SO_4 можно брать с избытком и обработать суперфосфат дополнительно конц. водн. р-ром NH_3 и(или) р-ром $NH_4NO_3 + NH_3$.

Е. Бруцкус
78296 П. Полные удобрения, содержащие магний. Кейтель, Ян-Хельд (Magnesiumhaltige Voll-düngemittel. Keitel Hellmuth, Jahn-Held Wilhelm) [Wintershall A.-G.]. Пат. ФРГ 1008326, 21.11.57

Доп. к пат. (РЖХим, 1957, 54938). Патентуются удобрения с содержанием и соотношением N: P_2O_5 : K_2O : MgO , указанными в основном пат. и отличающиеся тем, что: а) P_2O_5 находится в них полностью или частично в виде мягких фосфоритов, в последнем случае вместе с соединениями, содержащими водо-, цитратно- или лимоннорастворимую форму P_2O_5 ; б) гранулы имеют размеры до 1 мм (целесообразно иметь ~ 35% гранул размером до 0,2 мм); в) удобрения содержат до 0,2% поверхностноактивных в-в, а также микроэлементы и В-соединения в кол-ве ~ 1%. Эти удобрения можно применять не только на кислых, но и на физиологически не кислых почвах.

Е. Бруцкус
78297 П. Вещества, применяемые в качестве удобрений и опылителей. Миллес (Dünge-, Staube- oder Streumittel. Milles Karl) [Lonza-Werke, Elektrochemische Fabriken G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 967885, 27.12.57

Для повышения активности $CaCN_2$ в качестве гербицида, инсектицида или фунгицида к нему добавляют в различных комбинациях в-ва, обладающие свойствами гербицидов, инсектицидов или фунгицидов, в таком малом кол-ве, которое само по себе не оказывает

гербицидного и т. п. действия. К смесям можно добавлять стабилизаторы. Можно также применять $CaCN_2$ в качестве наполнителя для в-в с вышеуказанными свойствами. Пример. 91 ч. $CaCN_2$ смешивают с 2,5 ч. $FeNO_2$, 1,5 ч. динитро-о-крезола, 2 ч. обезвоженного Fe-сульфата и 3 ч. Са-сульфата; смесь обладает повышенными гербицидными свойствами. Г. Рабинович

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева

78298 П. Улучшение качества светящихся составов. Сарджант (Improvements relating to fluorescent materials. Sergeant Geoffrey) [Siemens Electric Lamps and Supplies Ltd]. Англ. пат. 744979, 15.02.56

Светящийся состав для ртутных ламп низкого давления представляет собой двойной силикат Ba и Ti, имеющий синее свечение. Для получения лучшего люминесцентного материала (ЛМ) смесь 1 моля $BaCO_3$, 2 молей SiO_2 и 0,25 моля TiO_2 размалывают в шаровой мельнице и прокаливают при т-ре $> 1000^\circ$, но ниже т-ры плавления смеси (напр., при 1200°) в течение 1 часа. Прокаленный продукт размалывают и прокаливают при той же т-ре еще 1 час. Молярные отношения $BaCO_3:SiO_2:TiO_2$ 2:1—1:4 и конц-ия Ti ≥ 4 вес.%. Т-ра прокалики $< 1000^\circ$ (если т-ра плавления смеси $< 1000^\circ$). Помол шихты можно производить в сухую или в среде H_2O , спирта или ацетона. Мокрую шихту перед прокалкой высушивают. Для получения повышенной яркости и уменьшения длительности прокалики применяют плавни: — BaF_2 и (или) $BaCl_2$ в кол-ве 2—4% от веса шихты. В. Гутель

78299 П. Улучшенный метод получения люминесцентных экранов. Уэлс, Бисон (Improvements relating to the production of luminescent screens. Wells Robert Stirling, Beeson Eric John George) [The British Thomson — Houston Co. Ltd]. Англ. пат. 744898, 15.02.56

Люминесцентный слой из арсената Mg, активированного Mn, нанесенный на колбы ртутных ламп высокого давления в виде суспензии в нитроцеллюлозном связующем, подвергают обжигу на воздухе или в атмосфере O_2 при 400 — 550° в течение 5 мин. Затем при 450° обезгаживают при постоянной откачке вакуумным насосом в течение 5 мин. Во время вакуумного нагрева происходит уменьшение яркости люминесценции слоя. Для восстановления начальной яркости в колбу сразу после откачки вводят O_2 до давл. $1/2$ атм и в этой атмосфере колбу охлаждают до 150° . Затем O_2 эвакуируют, наполняют колбу требуемым газом при необходимом давлении и запаивают. Б. Г.

78300 П. Способ нанесения люминесцентного экрана. Ларак (Method of forming a phosphor screen. Larach Simon) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2774682, 18.12.56

Для улучшения адгезии частиц люминесцентного материала (ЛМ) друг к другу и подложке в водную суспензию ЛМ добавляют р-р NaCl, тщательно смешивают (при этом на частицах ЛМ адсорбируются Cl^-), затем добавляют р-р силиката K, в результате чего вокруг частиц образуется оболочка сложного состава. Полученную суспензию ЛМ наносят на экран через воронку-распределитель, причем осаждение проводят в воде. Для получения экрана электроннолучевой трубки с диам. ~ 5 см готовят суспензию из 2 г ЛМ и ~ 20 мл H_2O (суспензия А). Затем готовят суспензию В, смешивая 1 мл суспензии А с 4 мл H_2O и ~ 1 мл 1 М р-ра NaCl. К суспензии В добавляют ~ 1 мл 25%-ного р-ра силиката K. В колбу наливают 15 мл H_2O и через воронку-распределитель заливают полученную суспензию ЛМ, вращая при этом воронку

распределитель. Частицы ЛМ осаждаются на стекло экрана и прилипают к нему, образуя прочный слой. Вместо NaCl могут применяться галогениды и сульфаты щел. и щел.-зем. металлов.

Б. Гугель
78301 П. Электролюминесцентная лампа. Бернс (Electroluminescent lamp. Burns Laurence). [Sylvania Electric Products Inc.]. Пат. США 2774902, 18.12.56

Люминесцентный состав (ЛС) для электролюминесцентной лампы представляет собой ZnS:Cu, содержащий 10^{-4} — 10^{-5} вес. % Ni, Co или Fe. Введение незначительного кол-ва Ni в гексагональный ZnS, содержащий 0,0002—0,0015 атома Cu на 1 моль ZnS, позволяет получить яркую электролюминесценцию зеленого цвета (если исходный сульфид содержит Cl и прокален на воздухе) или красного цвета (если исходный сульфид свободен от Cl и прокален в среде H_2S). Пример. Для получения шихты смешивают 1850 г ZnS, содержащего 2% ZnCl₂, 1,6 г CuO, 21,4 г PbCO₃ и 0,0002 г NiCO₃. Шихту прокаливают ~ 10 мин. на воздухе при 1200° в открытом или неплотно закрытом крышкой кварцевом или фарфоровом тигле, причем прокалку можно вести 2 раза по 5 мин. с промежуточным размолом продукта. Полученный ЛС промывают разб. CH_3COOH . В составе шихты можно опустить PbCO₃, если т-ра прокалики выше 1000°, или заменить Pb на Bi, Sb, As или Tl, если т-ра прокалики < 1000°. Для облегчения формирования ЛС в шихту можно добавить 80 г ZnO. Улучшение электролюминесценции при введении Ni наблюдается и в случае силикатов Zn или Cd, активированных Mn.

Б. Гугель

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы В. И. Елинек, В. Д. Матвеев,
Н. А. Ширяева

78302. Получение минеральных технических адсорбентов разной пористой структуры. Неймарк И. Е., Хим. пром-сть, 1958, № 4, 227—234

Н. Ширяева

78303. Получение твердого алюмогеля. Янь Цюань, Яосюэ тунбао, 1956, № 11, 486—487 (кит.)

78304. Об устойчивости активности стекловидного алюмосиликатного шарикового катализатора. Пигузова Л. И., Химия и технол. топлив и масел, 1958, № 1, 47—52

78305. Измерение прочности сырых шариков алюмосиликатного геля. Папков Б. М., Оборин В. И., Тр. Грозненск. нефт. ин-т, 1958, сб. 20, 63—71

78306. Метод и прибор для определения активности снитофа как катализатора «скипидарной пробой». Стельмах И. П., Научн. зап. Ужгородск. ун-т, 1957, 22, 180—183

78307. К вопросу о спекании катализаторов. Полторак О. М., Панасюк Г. П., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 470—471

78308. Об использовании разведенных адсорбционных катализаторов в химической промышленности. Кобозев Н. И., Лебедев В. П., Шехобалова В. И., Вестн. Моск. ун-та, 1957, № 5, 133—144

Обзор. Дано сравнение свойств сильно разведенных адсорбционных катализаторов с обычными поликристаллич. катализаторами, применяемыми в технике для окисления сернистого газа, аммиака, синтеза аммиака, гидрогенизации непредельных соединений, гидратации ацетилен. Из опытов найдено, что адсорбционные катализаторы, характеризующиеся сильной атомизацией каталитически действующего компонента, показывают значительно большую производительность процесса на единицу веса активного в-ва (Pt, Fe, Hg), чем самые совершенные технич. катализаторы. При-

менение адсорбционных катализаторов дает существенную экономию ценных элементов, позволяет провести замену малоактивных контактов на более производительные, содержащие незначительное кол-во ценных металлов, позволяет улучшить физ.-хим. и эксплуатационные свойства катализаторов — уменьшить потери каталитически действующего в-ва, понизить отравляемость и повысить его термич. устойчивость. Библ. 28 назв.

Н. Ширяева

78309. Окисление окиси хрома, нанесенной на окись алюминия. Мацунага (Oxidation of chromia supported on alumina. Matsunaga Yoshio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 8, 868—872 (англ.)

Исследованы факторы, влияющие на окисление Cr-Al-катализаторов, полученных пропиткой α и γ - Al_2O_3 хромовой к-той с последующим восстановлением. Степень окисления Cr определялась хим. и магнитным методами (определение магнитной восприимчивости) при комнатной т-ре и при 250, 350, 450°. Средний фактор окисления Cr в окисленных образцах катализатора выражался как функция конц-ии Cr. Для методич. исследования систем «окись на носителе» рекомендуют применять магнитный метод.

Л. Херсовская

78310. Технико-экономическое исследование производства отбелных земель из серпентинитов. Банчиу (Studiu tehnico-economic asupra fabricării pământului decolorant din serpentine. Baniciu A. S.), Rev. chim., 1957, 8, № 12, 768—775 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Рассмотрены 4 метода получения отбелных земель (ОЗ) из местных серпентинитов (С): разложение с помощью HCl, H_2SO_4 , SO_2 и электрохимич. методом. Указано на преимущество получения ОЗ из С по сравнению с бентонитом, так как при этом получают ряд побочных весьма ценных продуктов: MgO , SO_2 , HCl, O_2 , H_2 , Fe—Ni шлам (в зависимости от применяемого метода обработки С). Приведены сравнительные технико-экономич. показатели, преимущества и недостатки каждого из рассматриваемых методов. Наиболее перспективным способом для РНР является электрохимический в комбинации с химическим и он сможет конкурировать с остальными при наличии более дешевой электроэнергии.

Я. Матлис

78311 П. Улучшенный метод приготовления катализаторов. Пирс (Improvements in the manufacture of catalysts. Peers Charles Hargrave) [The Minister of Supply]. Англ. пат. 750599, 20.06.56

Для приготовления катализатора для разложения H_2O_2 в газогенераторных установках под давлением и силовых установках Со, в виде пористых таблеток или нанесенный на металлич. кружочки, медные сетки, согнутые спиралью рифленные пластинки, окисляют горячим 30%-ным водн. р-ром перманганата (лучше $Ca(MnO_4)_2$). Приготовленный таким образом катализатор обладает высокой механич. прочностью и термич. стойкостью и не отравляется Cl-. Пример. Медную сетку (20 меш) покрывают в электролитич. ванне 0,048 мм слоем Со. Электролит содержал 504 г $CoSO_4$, 17 г NaCl и 45 г H_3BO_3 на 1 л дистил. воды. После этого сетку помещали на 10 час. в кипящий 30%-ный водн. р-р $Ca(MnO_4)_2$, затем промывали и высушивали при 110°.

В. Храмченков

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ.

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор М. М. Мельникова

78312. Получение металлического натрия из амальгамы натрия. 13. Удаление ртути из металлического натрия. Окада, Ватанабэ, Оно. Bull. Engng Res.

Inst. Kyoto Univ., Kёто дайгаку когаку кэнкюдзё ихо, 1956, № 10, 29 (японск.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1958, 8668) исследована диаграмма состояния Hg—Na. Описаны методы удаления Hg центрифугированием смеси Na—Hg, вымораживанием и отфильтровыванием Hg под давл. 50 кг/см² при 30°. Последний метод является наиболее экономичным, чистота получаемого Na равна 99%.

М. Гусев
78313. Изучение графитовых электродов. Набухание и коррозия графитовых анодов, подвергающихся воздействию ионов SO₄²⁻. Окада, Йосидзава, Ишикава (Okada Shinzo, Yoshizawa Shiro, Ishikawa Tadao), Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1958, 7, № 53, 111—113 (японск.; рез. англ.)

Изучено влияние D, т-ры и кислотности электролита на набухание и коррозию графитовых анодов, подвергающихся воздействию SO₄²⁻. Коррозия графитовых анодов, вызванная набуханием их, минимальна при следующих условиях: D = 3—5 а/дм², т-ра 50°, кислотность электролита < 1 н. Установлено, что коррозия графитовых анодов при электролизе р-ров NaCl с Hg-катодом обуславливается анодным окислением анодов, а не разбуханием их под влиянием SO₄²⁻, содержащихся в электролите в качестве примесей.

Из резюме авторов
78314. Значение контроля кислотности при производстве хлорноватокислого калия электрохимическим путем. Сунь Цзинь-минь, Хуасюэ гун-е, 1958, № 2, 34—36 (кит.)

78315. Осаждение блестящих металлических покрытий. Мюллер (Die Abscheidung glänzender Metallniederschläge. Müller Karl), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1958, 49, № 4, 131—134 (нем.)

Рассматривается механизм катодного осаждения металлов и принцип образования блестящих металлич. покрытий, в частности, путем полировки, осаждения на шероховатую поверхность со сглаживанием в процессе электролиза и анодного полирования.

З. Соловьева
78316. Применение ультразвука при нанесении гальванических покрытий. Рейк (Plating with ultrasound. Reich Harry A.), Pacif. Factory, 1958, 89, № 3, 30, 46 (англ.)

Применение ультразвука (УЗ) улучшает блеск покрытия и сокращает время никелирования. Указано также на применение УЗ при осаждении Cd, Cu, Cr.

М. Мельникова
78317. Обезжиривание металла парами растворителя. Керкер (When to use solvent-vapor degreasing. Kircher C. E.), Metal Finish., 1957, 55, № 12, 63—64, 66 (англ.)

Описано обезжиривание деталей сложной конфигурации в парах трихлорэтилена.

Н. Барабошкина
78318. Заметки об отделке металлов. Очистка. Мо-лер (Finishing pointers. Strike cleaning. Mohler J. V.), Metal Finish., 1958, 56, № 3, 69 (англ.)

Приведены различные методы обезжиривания, в том числе метод с одновременным нанесением тонкого слоя металла (Sn, Ag), удаляемого впоследствии в электролите для нанесения гальванич. покрытий.

М. Мельникова
78319. Исследование явлений травления при непрерывном процессе. Латр (Etude critique de la chimie du décapage en marche continue. Lattre G. de), Génie chim., 1958, 79, № 1, 23—26 (франц.; рез. англ., исп.)

На основе исследования зависимости растворимости FeSO₄ в воде от конц-ий H₂SO₄ и т-ры показано, что состав ванн и термич. режим травления (25—30% вес. H₂SO₄ при 100°), применяемый в США при непрерыв-

ном травлении листовой стали, не является рациональным, так как образующийся в указанных условиях на поверхности металла осадок, состоящий из FeSO₄·H₂O, трудно удаляется при последующей промывке и затрудняет дальнейшую обработку листов. Для устранения указанных недостатков рекомендуется в качестве травильного р-ра смесь, содержащая 1 кг 2-моль H₂SO₄ и 2,5 г-моль HCl при т-ре 68°. При этом существенно увеличивается скорость травления вследствие перехода нерастворимых сульфатов в FeCl₂: 2HCl + FeSO₄ = FeCl₂ + H₂SO₄. В указанной ванне при растворении 100 г окислов образуется 12% FeSO₄ и 5,4% FeCl₂, т. е. 36% общего растворенного Fe находится в виде легко растворимых хлоридов.

Я. Матлисе
78320. Электролитический метод извлечения железа и кислоты из травильных растворов серной кислоты. Пинар (An electrolytic method for the recovery of iron and acid from waste sulphuric acid pickle liquor. Pienaar N. P.), S. Afric. Industr. Chemist, 1958, 12, № 3, 51—58 (англ.)

Изучено извлечение Fe и к-ты из травильных р-ров. Установлено, что извлечение Fe возможно при разделении катодного пространства от анодного посредством анионо-обменной диафрагмы. В противном случае Fe на катоде растворяется освобождаясь к-той. Катод — нержавеющая сталь, анод — Pb или Pt. Произведена колич. обработка результатов извлечения Fe из р-ра в зависимости от различных условий электролиза. Дан анализ условий с точки зрения миним. стоимости процесса и показано, что процесс экономически возможен. Отмечается, что несмотря на большие начальные капиталовложения, электролитич. способ более экономичен со временем, чем известковый.

З. Соловьева
78321. Химическое полирование. Часть I. II. Спенсер (Chemical polishing. Part I, II. Spencer Lester F.), Metal Finish., 1958, 56, № 3, 52—56, № 4, 62—67 (англ.)

I. Обзор. Рассмотрены вопросы теории хим. полирования и приведены составы ванн для полирования Cu и ее сплавов.

II. Приведены рецепты р-ров и режимы полирования Al и его сплавов, Fe, стали, Zn, Cd, Ni, монелл, Cu и ее сплавов, Ag, Pb, Be, Zr. Указаны области применения хим. полирования. Библи. 39 назв.

М. Мельникова
78322. Химическое полирование алюминия и его сплавов. Попеску (Lustruirea chimica a aluminului si a aliajelor sale. Popescu Emanuel George), Ind. usoara, 1958, 5, № 4, 145—148 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Обзорная статья. Рассмотрены следующие вопросы: составы р-ров для полирования, процесс полирования, влияние состава и структуры полируемого металла, установки для полирования, свойства и области применения полированных изделий. Библи. 8 назв.

Из резюме автора
78323. Электролитическое и химическое полирование стали, никеля, алюминия и латуни. Накамура (Nakamura Terutaka), Токусима дайгаку гакугэй киё (Сидзэн кагаку), J. Gakugei, Tokushima Univ. Natur. Sci., 1954, 5, Dec., 89—93 (японск.; рез. англ.)

Исследованы электролитич. и хим. полирование Al, Ni, стали и латуни при различных условиях. Измерены отражательная способность и шероховатость поверхности каждого металла. Установлено, что в некоторых случаях хим. полирование предпочтительнее электролитического.

Из резюме автора
78324. Электрополирование меди, латуни и алюминия. Лоркинг (Electropolishing copper, brass and

aluminum. Lorking K. F.), Metal Finishing, 1958, 56, № 3, 64, 68 (англ.)

Изделия из Sn полируют в р-ре H_3PO_4 (уд. в. 1,293) 150 мл + 20 г HPO_3 , $D_a = 20-50$ ма/дм². Для полирования Cu и латуни применяют р-р H_3PO_4 (уд. вес 1,293) 150 мл + 30 г HPO_3 , $D_a = 50-60$ ма/дм². Для хим. полирования Al рекомендуется р-р состава (в мл): H_3PO_4 (уд. в. 1,75) 75, HNO_3 3, ледяная CH_3COOH 12, т-ра 115°; для электрополирования — р-р состава (в мл): H_3PO_4 (уд. в. 1,75) 70; H_2O 8, ледяная CH_3COOH 72; т-ра 70-75°, $D_a = 8-13$ а/дм². М. Мельникова

78325. О электрополировке германия и кремния. Эпельбуэн, Фроман (Sur le polissage électrolytique du germanium et du silicium. Epelboin I., Froment M.), Métaux (corros.-inds), 1958, 33, № 389, 1-5 (франц.)

Изучена электрополировка Ge и Si методом металлографии, микроскопа и контрастной интерференции. Показано, что хорошие результаты получаются при электрополировке Ge в глицирине, содержащем 10,33 и 66 г/л $NH_4F + HF$ при 80°. Для равномерной полировки D_a должна быть довольно высокой, порядка 0,5-1 а/см². При $D_a = 0,15$ а/см² гладкость поверхности нарушается. Для равномерного распределения тока, которое в этих условиях получить нелегко, полируемые образцы располагают горизонтально, на несколько мм ниже поверхности электролита. При конц-ии $NH_4F < 10$ г/л ухудшается равномерность распределения тока и равномерность полировки, при конц-ии $NH_4F > 30$ г/л появляются фигуры травления. Сопротивление Si-электрода еще больше, чем Ge и получить равномерное распределение тока путем горизонтального расположения анода нельзя.

З. Соловьева

78326. Области применения электролитического полирования металлов. Курти (Anwendungsgebiete des elektrolytischen Polierens. Curti Th.), Metall-Reinig. + Vorbehandl., 1958, 7, № 6, 110-111 (нем.)

78327. Отделка алюминиевых деталей, применяемых в архитектуре. Хейфер (Finishes for aluminum in architecture. Hafer R. F.), Mod. Metals, 1958, 14, № 2, 64, 66, 68-70 (англ.)

Описана отделка (механич. полировка, травление, анодирование, окрашивание и наполнение анодных пленок) панелей и рам из Al и его сплавов с Mg, Cu, Si. М. Мельникова

78328. Анодная коррозия металлов и сплавов в пирофосфатных растворах. Рама-Чар (Anodic corrosion of metals and alloys in pyrophosphate solutions. Rama-Char T. L.), Corros. Prevent. and Control, 1958, 5, № 4, 37-38 (англ.)

Изучена работа анодов при электроосаждении различных металлов и сплавов из пирофосфатных электролитов. Установлено, что аноды из Sn, Zn, Ni, Cu, Pb и сплавов Sn-Cu, Sn-Zn, Sn-Ni, Sn-Pb, Cu-Zn и Cu-Ni работают удовлетворительно в широком интервале условий электролиза. ВТ_а ~ 100% в значительном интервале изменений конц-ий металла в р-ре, соотношения пирофосфата к металлу, pH, т-ры и D_a . В случае Sn, Cu и Zn при низких D_a ВТ_а > 100%. Предельная плотность тока наблюдается лишь для Pb и Sn-Cu. Все остальные металлы и сплавы, за исключением Sn-Ni, нормально растворяются при $D_a > D_k$. Sn в Sn-Cu при $D_a = 1$ а/дм² пассивируется и при 2 а/дм² электрод становится нерастворимым; Pb и Ni-анод склонны к пассивации. Анодная поляризация для отдельных металлов невысокая, за исключением Ni, она меньше соответствующей катодной поляризации. Коррозия анодов из сплавов протекает удовлетворительно при наличии твердых р-ров, в случае интерметаллич. соединений наблюдается пассивация.

З. Соловьева

78329. Меднение деталей для защиты определенных участков поверхности от науглероживания при газовой цементации. Йобахази (A gyorsrezező eljárás alkalmazása a gázcementálással szemben nyújtandó helyi védelemre. Jobaházi Jenő), Cép, 1958, 10, № 3, 118-119 (венг.)

Описано скоростное меднение деталей из цианистого электролита. М. Мельников

78330. Удаление углекислого натрия из электролита для меднения. Сугисава Тосихиро, Киндзоку хэмэн гидзюцу гэндзэ панфурэтто, 1958, № 49, 32-33 (японск.)

Для удаления Na_2CO_3 к электролиту добавляют 10 г/л $Ca(OH)_2$, хорошо перемешивают электролит сжатым воздухом, и отфильтровывают осадок $CaCO_3$. рН р-ра перед фильтрованием поддерживается на уровне 12,3. М. Гусев

78331. Влияние нанесения покрытий на высокопрочную сталь. Бек, Янковский (Effects of plating high tensile strenght steels. Beck Walter, Jankowsky Edward J.), Techn. Proc. 44 th Annual Convention Amer. Electroplaters' Soc. Newark, Amer. Electroplaters' Soc., 1957, 47-52. Discuss., 157-170 (англ.)

Изучено вредное влияние H_2 на прочность стали при нанесении Cd, Cr и Sn-покрытий на сталь 4340. Описан прибор для измерения отклонения цилиндрич. С-образных образцов, подвергаемых сдавливанию, и метод расчета прочности стали. Метод дает быстрое и полуколичественное представление о склонности высокопрочной стали к растрескиванию до и после электроосаждения. Установлено, что время до растрескивания значительно увеличивается при осаждении Cd из фторборатного электролита по сравнению с цианистым. На кольцах, покрытых Cd из фторборатного электролита, трещин не образуется при испытании после электролиза и хранения в течение 1,5 лет. При нанесении Cd из цианистого электролита на подслои Ni, полученный хим. способом, трещин также не появляется. Добавки окислителей в электролит быстро разлагаются, хотя они и дают некоторое уменьшение растрескивания. Термич. обработка образцов для предупреждения растрескивания дает больший результат для Cr-покрытий, чем для Cd, полученных из цианистых электролитов.

З. Соловьева

78332. Нанесение гальванических покрытий на никель и никелевые сплавы. Селлерс, Санборн (Electroplating on nickel and nickel alloys. Sellers W. W., Sanborn C. B.), Techn. Proc. 44 th Annual Convention Amer. Electroplaters' Soc. Newark, Amer. Electroplaters' Soc., 1957, 36-41. Discuss., 157-170 (англ.)

Описаны способы никелирования поверхности Ni и различных Ni-сплавов, в частности, выбор электролита, механич. подготовка основного металла, очистка и активирование деталей перед никелированием. Приведены условия электроосаждения Ni-осадков с различными механич. свойствами (твердость, внутренние напряжения, пластичность и т. д.) и рекомендуются условия активирования поверхности Ni и Ni-сплавов в зависимости от состава сплава. В качестве активирующих р-ров рекомендуют 25%-ный р-р H_2SO_4 ; электролит Уотта, кислый хлористый электролит для никелирования и 50%-ую HF .

З. Соловьева

78333. Хромирование стальных поршневых колец. Лавров Г. В., Автомот. пром-сть, 1958, № 4, 24-26

Разработан технологич. процесс хромирования стальных поршневых колец из р-ра CrO_3 (150 г/л) + H_2SO_4 (1,5 г/л) при т-ре 50-53° и $D_k = 45$ а/дм². Кольца декапировались анодно в электролите при $D_a = 50-60$ а/дм² в течение 3 мин. Слой Cr не имеет

пор и трещин, микротвердость его 1035—1175 кг/мм², сцепление хорошее. М. Мельникова

78334. Износостойкое покрытие поверхности цилиндров и двигателей внутреннего сгорания из алюминевых сплавов. Сокол А. Н., Поздняков М. А., Машиностр. и приборостроение. (Совнархоз Киевск. экон. адм. р-на), 1958, вып. 7, 37—40

Описана технология нанесения износостойкого Cr-покрытия на поверхность цилиндров и двигателей из сплава Al. После обезжиривания и травления наносят слой Zn или Fe (контактным способом). Хромирование осуществляют в р-ре CrO₃ (250 г/л) + H₂SO₄ (2,5 г/л), при t-ре 55 ± 4°, D_k = 55 а/дм². Твердость Cr-покрытия 860—980 кг/мм². М. Мельникова

78335. Блестящий и полублестящий неагрессирующий хром. Сейб, Джонсон, Тулумелло (Bright and semi-bright crack-free chromium. Seyb E. J., Johnson A. A., Tulumello A. C.), Techn. Proc. 44 th Annual Convention Amer. Electroplaters' Soc. Newark, Amer. Electroplaters' Soc., 1957, 29—35. Discuss., 157—170 (англ.)

Изучена структура и коррозионная стойкость в различных условиях блестящих неагрессирующих Cr-покрытий, полученных из р-ров CrO₃ конц-ий 100—600 г/л при 43—77° и результаты сравниваются с обычным хромированием. Показано, что при всех коррозионных испытаниях (разбрызгивание NaCl, CH₃COOH) неагрессирующие Cr-покрытия обладают большей коррозионной стойкостью по сравнению с обычными покрытиями, причем стойкость блестящих неагрессирующих Cr-покрытий без Ni-подслоя больше, чем обычного трехслойного покрытия Cu-Ni-Cr.

З. Соловьева

78336. Твердое хромирование в сравнении с другими методами обработки поверхности. Шмитт (Die Hartverchromung im Vergleich mit anderen verschleißmindernden Arbeitsverfahren. Schmitt Werner), Eisenbahntechn. Prax., 1958, 10, № 1, 16—19 (нем.)

Указаны преимущества твердых Cr-покрытий (высокая износо- и коррозионная стойкость; хорошая сцепляемость с основой, высокая твердость (900—1000 кг/мм²), очень небольшой коэф. трения и хорошая отражательная способность) и описаны области применения их, в частности, хромирование различных деталей двигателей. С. Фиргер

78337. Заметки об отделке металлов. Толщины хромовых покрытий. Молер (Finishing pointers. Chromium plating thickness. Mohler J. B.), Metal Finish., 1958, 56, № 4, 58, 67 (англ.)

Указаны толщины Cr-покрытий для различных областей применения (декоративная отделка, износостойкие покрытия, хромирование режущего инструмента и т. д.). М. Мельникова

78338. Практика хромирования. Куаттроне (La pratica della cromatura. Quattrone C.), Galvanotechnica, 1958, 9, № 5, 128—131 (итал.)

Обзорная статья.

М. Мельникова

78339. Исследование химического и электролитического снятия хрома с меди. Шлитген (Untersuchungen zur chemischen und elektrolytischen Entchromung von Kupfer. Schlittgen W.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1958, 49, № 2, 53—57 (нем.)

Рассматривается влияние различных факторов на продолжительность снятия Cr-покрытия с Cu. При хим. снятии Cr в р-ре HCl (1:1) повышение t-ры резко уменьшает продолжительность процесса. Оптимальная t-ра 50—60°. При электролитич. снятии Cr в 8%-ном р-ре NaOH продолжительность снятия резко уменьшается с повышением D_a (оптимальная D_a = 10—15 а/дм²). Накопление в электролите соеди-

нений Cr усиливает растравливание основного металла.

78340. Исследование катодных процессов при местном электроосаждении свинца и меди. Смитсонская Б. И., Ж. прикл. химии, 1958, № 3, 408—419

Изучена катодная поляризация при электроосаждении Pb и Cu и сплава Pb-Cu из азотнокислого электролита. Установлено, что на процесс выделения Pb добавки HNO₃, H₂C₄O₆ и NH₄Cl не влияют. Доля тока идущего на выделение Cu, в присутствии добавок KNO₃, HNO₃, NH₄Cl и H₂C₄O₆ достигает одинаковой предельной величины при различных значениях потенциала. Совместное электроосаждение Pb и Cu происходит в условиях предельного тока Cu, причем заметного облагораживания потенциала выделения Pb не наблюдается. Добавки не влияют на потенциал электроосаждения сплава. Свойства получаемых осадков Pb-Cu не зависят от состава сплава. Качество осадков не зависит от отношения парциальных токов Pb и Cu, а определяется ВТ Pb. Электроосаждение Pb-Cu-сплава удовлетворительного качества возможно лишь при условии ВТ Pb ≥ 50%.

78341. Дальнейшее исследование электролитических осадков сплава никель-железо. Вулф (Further studies on nickel-iron alloy electrodeposits. Wolff I. W.), Techn. Proc. 44 th Annual Convention Amer. Electroplaters' Soc. Newark, Amer. Electroplaters' Soc., 1957, 124—123. Discuss., 157—170 (англ.)

Изучено влияние условий электролиза и толщины осадков на магнитные свойства сплава состава (в %): Ni 79, Fe 21. Показано, что магнитная проницаемость осадков имеет максимум при D_k ~ 0,8 а/дм². Наибольший интерес представляют осадки толщиной ~ 75—250 м. Влияние pH в широком пределе нельзя проследить, так как при pH < 2,7 образуется H₂, а при pH > 3 в электролите в течение нескольких часов ионы Fe²⁺ окисляются в Fe³⁺. Размер зерна микроскопич. методом определить не удалось, а дифракционным методом получен размер порядка 1000 А. При коррозионных испытаниях установлено, что на Ni-Pb осадках образуется большее число очагов коррозии, их размер и кол-во окиси в них меньше, чем в Ni-осадке. См. также РЖХим, 1958, 1944.

78342. Нанесение гальванических покрытий на стальные изделия, изготовленные методом порошковых металлургии. Чокан (Porkohászali úton előállított acélgyártmányok galvanizálása. Csokán Pál), Gép., 1958, 10, № 2, 80—3 (обл.) (венг.)

Описаны методы предварительной обработки изделий, нанесение покрытий: Cu, латунь, Cu-Ni, Cu-Ni-Cr и последующая обработка покрытий. М. Мельникова

78343. Электролитический метод оценки оловянных покрытий на луженой медной проволоке. Уркел (Méthode d'évaluation par voie électrolytique des dépôts d'étain sur les fils de cuivre étamés. Hourquin Robert), Cuivre, laitons, alliages, 1958, № 4, 33—35 (франц.)

Описан электролитич. способ определения наличия и толщины Sn-покрытий на Cu-проволоке при анодном растворении Sn, основанный на измерении разности потенциалов катод-анод. После снятия слоя Sn наблюдается резкий скачок потенциала до потенциала сплава Sn-Cu, а затем еще более резкий скачок до потенциала Cu. P-рение Sn происходит в р-ре состава (в г/л): SnCl₂ · 2H₂O 50; NH₄Cl 25; HCl 50 см³; (уд. вес. 1,19) напряжение 12 в, D_a = 8,13 а/дм².

78344. Оборудование гальванического цеха. Айвинс (New look at plating room power. Ivins Clinton F., Jr.), Techn. Proc. 44 th Annual Convention Amer. Electroplaters' Soc., Newark, Amer. Electroplaters' Soc., 1957, 79—86. Discuss., 157—170 (англ.)

Рассматривается новое оборудование гальванич. цехов, в частности, моторы-генераторы, выпрямители, контрольные приборы. З. Соловьева

78345. Комбинирование электрохимического и термического процессов. (На примере получения кальция через сплав его с медью. Микулинский А. С., Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1957, вып. 4, 184—193) Описано полупромышленное испытание процесса получения Ca в две стадии: 1) электролиз расплава CaCl_2 и KCl с осаждением Ca на жидком катоде из сплава Cu-Ca , 2) вакуумная дистилляция сплава, обогащенного до содержания 80% Ca. М. Мельникова

78346 Д. Исследование механизма рассеивающей способности электролитических ванн. Измайлов А. В. Автореф. дисс. докт. техн. н., Моск. хим.-тех. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1958

78347 П. Электролизер для концентрирования тяжелой воды. Кавасима Нацуо [Кабусики кайся Хитати сэйсакусё]. Японск. пат. 2465, 4.04.56

Патентуется установка из двух электролизеров с диафрагмами с непрерывной циркуляцией электролита между электролизерами. М. Гусев

78348 П. Электролиз раствора поваренной соли. Хонда Сэйити, Хираока Вантиро, Нобукуни Таэкику [Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5221, 30.06.56

При электролизе р-ра NaCl с целью получения хлора в качестве анода используют пористый графит, в качестве катода — железная сетка. Анод и катод отделяются друг от друга асбестовой диафрагмой. Р-р NaCl поступает в пространство между анодом и катодом. Приведены примеры. В. Зломанов

78349 П. Определение межэлектродного расстояния в электролизере для получения хлора с ртутным катодом. Муродзуми Масахико [Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 3761, 23.05.56

К той стороне графитового анода, которая обращена к Hg -катоде, подведен контакт. Расстояние между поверхностью контакта и поверхностью графитового анода сохраняется постоянным. Контакт и провод от верхнего конца анода присоединены к вольтметру. Межэлектродное расстояние определяется по изменению напряжения. Та часть провода контакта, которая находится в электролизере, покрыта изоляционным материалом: стеклом, резиной, фарфором, пластмассой. М. Гусев

78350 П. Метод повышения содержания щелочи в циркулирующей ртути при электролизе с ртутным катодом (Förfarande för ökning av alkalihalten i det vid elektrolis enligt amalgamförfarandet cirkulerande kvicksilvret) [A. Wurbs]. Шведск. пат. 154087, 17.04.56 Согласно патентуемому методу часть амальгамы из электролизера ($1/4$ — $3/4$ общего кол-ва) направляется в разлагатель, а остальная амальгама вместе с ртутью из разлагателя возвращается в электролизер. М. Голомбик

78351 П. Электрохимическая обработка поверхности полупроводников. Нисидзава Дзюньити, Ватанабэ Яеуси [Ватанабэ Яеуси]. Японск. пат. 1839, 15.03.56

Патентуется метод электрохим. полирования кристаллов Ge, Se, Si. В результате полирования на поверхности полупроводников образуется слой с высоким электрич. сопротивлением. Составы р-ров и режимы полировки не приведены. М. Гусев

78352 П. Электролизер. Хара Сабуро [Хара Сабуро, Суда Контиро]. Японск. пат. 2965, 20.04.56

По оси электролизера расположен вращающийся катод (многогранная призма). Плоские аноды расположены параллельно катоду у стенок электролизера.

Пример. Электролит. р-р состава (в г/л): CuSO_4 250, H_2SO_4 75, напряжение 4 в, $D_K = D_A = 3 \text{ а/дм}^2$, т-ра 21—50°, скорость вращения катода 10—15 об/мин. Расстояние между электродами 10—20 мм; скорость осаждения Cu 0,08 мм/час. М. Гусев

См. также: Электроосаждение Ni-сплавов 76811. Коррозия в случае Ni—Cr покрытий 78047. Автоматизация регулирования т-ры гальванич. ванн 77975. Комплексная автоматизация цехов электролиза при произ-ве хлора и каустика 77993. Определение содержания Zn в Ni-электролитах 77228. Микроопределение Hg в продуктах электролиза поваренной соли 77231. К определению Rh в гальванич. Rh-ваннах 77287

КЕРАМИКА.

СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

Общие вопросы

Редакторы П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев

78353. О взаимодействии между Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2 и CaO при температурах спекания. Сообщение 1. Образование алюмината лития при спекании карбоната лития и окиси алюминия. Маслова Е. И., Лилеев И. С., Изв. Сибирск. отд. АН СССР, 1958, № 1, 63—70

Приводятся результаты по кинетике образования алюмината лития из карбоната лития и окиси алюминия в интервале т-р 700—1200°. Изучение взаимодействия карбоната лития с окисью алюминия проводилось термич., хим. и частично микроскопич. методами. Установлено, что р-ция между карбонатом лития и окисью алюминия начинается в температурном интервале 450—500°. Наиболее интенсивное взаимодействие в смеси происходит при ~1000°. При 1100° реагируют основные кол-ва исходных в-в в течение часа. Константы скорости р-ции образования алюмината лития, вычисленные по ур-нию Яндера для 600, 700 и 750°, имеют следующие значения: $K_{600} = 0,01667 \cdot 10^{-3}$; $K_{700} = 0,344 \cdot 10^{-3}$; $K_{750} = 0,777 \cdot 10^{-3}$, свидетельствующие об увеличении скорости р-ции с повышением т-ры процесса. Вычисленное значение энергии активации $E = 47580 \text{ кал/моль}$ указывает на то, что для протекания р-ции образования алюмината лития из карбоната лития и окиси алюминия требуется значительная энергия активации. Из значений температурных коэф., определенных для 600 и 700°, а именно $K_{600} + 10/K_{600} = 1,35$ и $K_{700} + 10/K_{700} = 1,18$ следует, что процесс образования алюмината лития при указанных т-рах протекает в диффузионной области. Г. Масленникова

78354. Поведение каолинита и галлуазита при высоких температурах. Каршулин (Das Verhalten des Kaolinit und des Halloysits bei hohen Temperaturen. Karsulin M.), Dechema Monogr., 1956, 27, № 332-362, 91—102 (нем.)

Термовесовым методом, дифференциальным термич. анализом, измерением усадки образцов в зависимости от т-ры и рентгенографич. анализом изучено поведение каолинита и галлуазита в интервале 0—1300°. Установлено, что уже при т-ре немного выше 100° происходит отщепление небольшого числа ионов OH с образованием воды. Отщепляются ионы, находящиеся на плоскостях октаэдров, и их место занимают ионы O^{2-} . Ионы кислорода сильнее отталкиваются от одноименных ионов, образующих тетраэдры (SiO_4), что приводит к расширению минералов каолиновой группы при низких т-рах. С повышением т-ры происходит дальнейшая потеря ионов OH и основная часть воды

теряется каолинитом до 590°, а галлуазитом до 525°. Выше этих т-р и вплоть до 1000° происходит распад решетки минералов каолинитовой группы на SiO_2 и Al_2O_3 . Причем, прежде всего образуются гидратированный аморфный тонкодисперсный SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, находящаяся в форме H-Al-шпинели. Эта шпинель аналогична Li-Al-шпинели ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) имеет состав $\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ и в развернутом виде может быть представлена как $\text{Al}_3(\text{Al}_{12}\text{H}_4)\text{O}_{32}$. Последние остатки воды удаляются из окиси алюминия лишь при 1100°. В пробах каолинита и галлуазита, нагретых до 1100°, рентгенографич. анализ обнаруживает только $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что окись алюминия, содержащая 0,8–10% воды, определяется рентгенографич. как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В пробах, нагретых до 1180°, обнаруживается рентгенографич. муллита. Кроме линий муллита в пробах каолинита, нагретых до указанной т-ры, обнаруживаются слабые размытые линии кристобалита; в пробах галлуазита линии кристобалита очень резкие. Это объясняется тем, что в исходном галлуазите имелось небольшое кол-во свободного SiO_2 . В. Кушаковский

78355. О термодинамическом исследовании реакций в твердых фазах в силикатных системах. Мчедлов-Петросян О. П. и Бабушкин В. И. (Über die thermodynamische Untersuchung der Festkörperreaktionen in Silikatsystemen. Mtschedlow-Petrossian O. P., Babuschkin W. I.), Silikat-technik, 1958, 9, № 5, 209–212 (нем.; рез. русск., англ.)

Проведены термодинамич. исследования р-ций диссоциации доломита и р-ций, которые возможны в важнейших системах силикатной технологии: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; $\text{CaO} - \text{SiO}_2$; $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Приведены значения ΔF_{298} , ΔH_{298} и ур-ния зависимости S_r от т-ры для соединений, участвующих в перечисленных выше р-циях, а также изменения ΔH и ΔF от т-ры всех возможных р-ций в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ до 2000°, в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ до 1700°, в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ до 1800° и р-ций диссоциации доломита до 1400°. На многочисленных примерах (образование муллита и силлиманита, распад муллита, образование моноалюмината кальция, диссоциация доломита и т. д.) доказывается плодотворность таких исследований. Библ. 40 назв.

В. Кушаковский

78356. Треугольные диаграммы — средство для контроля и обработки анализов доломитов и известняков. Бернштейн (Das Dreieckdiagramm — ein Hilfsmittel zur Kontrolle und Auswertung von Kalkstein- und Dolomitanalysen. Bernstein Karl-Heinz), Z. angew. Geol., 1958, 4, № 2-3, 72–75 (нем.)

Предложены треугольные диаграммы для контроля правильности хим. анализов доломитов и известняков, а также для определения CO_2 или некарбонатных составляющих в случае неполного анализа. Диаграммы представляют собой простой треугольник составов, применяемый для изображения составов 3-компонентных систем. Вершины треугольника соответствуют доломиту (100%), кальциту (100%) и некарбонатным составляющим (100%). Предлагаемые диаграммы позволяют быстро определять кол-во свободной MgO , а также минералогич. состав анализируемого продукта. В работе приведены треугольные диаграммы, которые могут быть непосредственно использованы для расчетов, а также примеры пользования диаграммами.

В. Кушаковский

78357. Критическое изучение динамометрических шариковых приборов для измерения давления. Дреньо, Кантрелль (Etude critique des jauges dynamométriques à bille. Daignaud P., Cantrelle R.), Bull. Soc. franç. céram., 1958, № 38, 57–75 (франц.; рез. англ., нем.)

Величину и распределение давлений внутри кера-

мич. масс в процессе прессования можно непосредственно измерять при помощи маленьких динамометрич. приборов, в которых стальной шарик, давя на пластинку из железа армо, образует на ней лунку, диаметр которой находится в функциональной зависимости от величины давления. Авторы подвергли статистич. анализу результаты многочисленных определений, проверенных на 22 приборах одного типа. Установлено, что выявленные систематич. погрешности вызваны неоднородностью слитков железа армо, в которых выпиливались пластинки. Необходимо устанавливать новую калибровочную кривую для каждого слитка. Точность метода зависит почти исключительно от точности замера диаметра лунки. Средняя относительная погрешность для величины измеряемого давления составляет 3%. При повторном замере по перпендикулярному диаметру можно увеличить точность. Статистич. анализ результатов вполне подтверждает пригодность этого метода.

78358. Микроволновый генератор для исследования керамики. Гольдammer (Mikrowellengeräte in der Keramik-Forschung. Goldammer Rudolf), Z. Instrumentenkunde, 1958, 66, № 4, 72–73 (нем.; рез. англ., франц.)

Предлагается применять для определения распределения неоднородностей (анизотропии, текстуры и т. д.) в диэлектрич. средах микроволновый передатчик. Испытуемое тело помещают между микроволновым передатчиком и приемником. Вращение плоскости поляризации, которое возникает вследствие прохождения волн через испытуемое тело, служит мерой степени анизотропии.

В. Кушаковский

78359. Ионизационная рентгеновская установка для исследования огнеупоров: Шмитт-Фогелевски С. П., Садков В. И., Бюл. научно-техн. информ. Всес. ин-т научно-исслед. и проектн. работ огнеупор. пром-сти, 1958, № 5, 103–118

Описывается конструкция и принцип работы ионизационной рентгеновской установки (ИРУ), изготовленной в Ин-те огнеупоров по чертежам А. И. Ефремова. Приводятся примеры заснятых на ИРУ ионизационных рентгенограмм (Р) периклаза, корунда, кварца, каолина и др. и результаты проведенных качествен и колич. анализов фазового состава различных образцов. ИРУ позволяет получать вполне доброкачественные Р. Получение и обработка ионизационных Р резко сокращает затраты времени по сравнению с дебаграммами. Ионизационный метод с успехом заменяет метод порошков при колич. и качеств. определении кристаллич. фаз, в том числе весьма близких по структуре. Использование ИРУ позволяет более широко применять рентгенографич. метод в исследовании огнеупоров.

В. Злочевский

78360. Гранулометрический анализ — быстрый и практический метод определения зернового состава для контроля производства. Вендро (L'analyse granulométrique. Une méthode de mesure rapide et pratique pour le contrôle en usine. Vindreau H.), Ind. céram., 1956, № 475, 110–114; № 476, 133–140 (франц.)

Описана техника выполнения седиментометрич. анализа по рекомендуемому методу с поплавковым прибором. Приведены: график для определения уд. веса шликера по весу мерного сосуда со шликером, формула для определения уд. веса сухого в-ва и группа номограмм, при помощи которых, зная уд. вес в-ва, высоту и скорость оседания частиц, можно определить зерновой состав в-ва. Даны рекомендации для корректировки получаемых эксперим. кривых и описание необходимых приборов.

В. Злочевский

78361. Исследование некоторых глин с целью применения их как материала для шахтной крепи. Осе-

дева К. В., Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957, 27, 30—47

78362. Происхождение и месторождение полевого шпата. Крейлинг (Die Entstehung der Feldspäte und Feldspatlagerstätten. Kreiling A.), Euro-Ceramic, 1958, 8, № 4, 100—101 (нем.)
См. также РЖХим, 1958, 54640.

78363. Литиевые минералы — сырье для керамической промышленности. Феттер (Lithium-Mineralien als Rohstoffe der keramischen Industrie. Vetter Hans), Euro-Ceramic, 1958, 8, № 5, 119—123 (нем., рез. англ.)

Литиевые минералы, используемые в керамич. пром-сти, подразделяются на 3 группы: силикаты — сподумен, петалит; фосфаты — амблигонит, трифилин, двойной литиевый фосфат Na; слюды: лепидолит, циннабардит. Содержание Li_2O в этих минералах колеблется в очень широких пределах. Указывается, что месторождения литиевых минералов найдены во всех частях света. Описываются основные из этих месторождений и рассматриваются хим. ф-лы и структура важнейших литиевых минералов.
Г. Масленникова

См. также: Разделение элементов в каолиновых глинах 77081. Определение бора в силикатах 77294

Керамика

Редакторы С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова

78364. Британское керамическое общество. Стюарт (The British Ceramic Society. Stewart Gerald H.), Bull. Soc. franç. céram., 1958, № 39, 69—70 (франц.)

78365. О процессе кристаллизации муллита при обжиге фарфора. Назаренко А. Ф., Разумова В. Л., КазССР Гылым Акад. хабарлары. Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стро-ва и стройматериалов, 1956, вып. 10, 61—73 (рез. каз.)

Приводятся результаты изучения взаимодействия каолиновой составляющей фарфора со стеклофазой. Для выяснения влияния строения кристаллич. решетки алюмосиликата на процесс муллитизации были использованы различные каолины, пиррофиллит, андалузит и механич. смесь γ -глинозема с β -кварцем в молекулярном отношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$. Взаимодействие этих материалов изучалось со стеклами, представляющими чистую полевошпатовую стеклофазу и полевошпатокремнеземистую стеклофазу эвтектич. состава. Была принята следующая методика исследования: алюмосиликатный стержень, изготовленный формованием по полусухому методу, вставлялся в спец. углубление по центру шамотного тигля и оставшийся объем тигля заполнялся тонкоразмолотым стеклом. Приготовленные таким образом образцы помещались в закрытые шамотные капсулы и обжигались в лабор. пламенной печи до 1200; 1300 и 1400°. Исследование контактной зоны стержня со стеклофазой производилось микроскопич. методом. Установлено, что взаимодействие алюмосиликатных материалов с жидкой фазой происходит медленно в интервале t -р 1200—1400°, наибольшую скорость оно имеет при 1400°. Скорость растворения алюмосиликатного в-ва в полевошпатовом и эвтектич. расплавах непостоянна и зависит от энергии и строения его кристаллич. решетки. По уменьшению скорости растворения материалы располагаются следующим образом: каолин, пиррофиллит, андалузит, безводн. глинозем. Растворение алюмосиликатного в-ва вызывает изменение состава стеклофазы в контактном слое, в результате чего начинают протекать диффузионные процессы, направленные от контактной зоны в стеклофазу. Указывается, что полученные авторами

эксперим. данные подтверждают схему взаимодействия каолиновой составляющей фарфора со стеклофазой, предложенную П. П. Будниковым и Х. О. Геворкяном (Журнал прикладной химии, 1951, 24, № 2).

Г. Масленникова

78366. Бескапсельный обжиг полуфарфора в туннельной печи прямого действия. Дудин В. А., Арапов Н. В., Стекло и керамика, 1958, № 3, 37—39
Описывается ряд усовершенствований туннельной печи прямого действия при бескапсельном обжиге и одноярусной садке изделий на Ленинградском з-де «Стройфарнас». Получен значительный экономич. эффект вследствие экономии топлива, рабочей силы и капитальных затрат на строительство горнов, организацию капсельного хозяйства и связанных с ним расходов на вспомогательные сооружения.

Г. Масленникова

78367. Физико-механические свойства материалов для изоляторов свечей зажигания. Аландаренко Т. Т., Автотракт. электрооборудование, 1958, № 2, 3—9

Приводятся результаты сравнительных испытаний керамич. масс (талко-глинистой, глиноземистой, уралита, кристаллокорунда и синоксала), применяемых в массовом и серийном произ-ве изоляторов для запальных свечей, а также результаты изыскания масс с повышенными свойствами по сравнению с массой «уралит» и пониженной t -рой обжига по сравнению с массой «синоксаль». Установлено, что увеличение содержания Al_2O_3 от 75 до 93% вызывает повышение t -ры спекания с 1420 до 1520°, рост объемного веса с 3,13 до 3,80 г/см^3 и увеличение механич. прочности материала с 2000 до 3000 кг/см^2 . Электрич. прочность колеблется в пределах 17—20 кв ампл/мм . Исключение глины из состава массы сопровождается значительным уменьшением содержания вредных примесей (0,15% K_2O вместо 0,9% и 0,1% Fe_2O_3 вместо 0,9% в уралите) и вызывает резкое увеличение уд. об. сопротивления при 700°: на образцах — с 14 до 20 $\text{Мом} \cdot \text{см}$, на изоляторах — с 3 до 40 $\text{Мом} \cdot \text{см}$. Введение добавки циркона 1—5%, в пересчете на ZrO_2 , увеличивает t -ру спекания масс на 40—50°, повышает об. вес и на 10—20% повышает механич. прочность. Отмечается, что полученные новые массы расширяют возможности применения керамич. запальных свечей в автомобилестроении. Новая уралитовая масса с повышенным содержанием Al_2O_3 и добавкой ZrO_2 рекомендуется для массового произ-ва автомобильных запальных свечей общего назначения, а боркорундовая масса с добавкой B_2O_3 и ZrO_2 , характеризующаяся повышенной термостойкостью и пониженной t -рой обжига по сравнению с синоксалем может быть использована для изготовления свечей зажигания форсированных автомобильных двигателей и двигателей спец. назначения.

Г. Масленникова

78368. Микроструктура керамики для аппаратуры связи. Жансен, Ригтеринк (Microstructure of ceramics for communication equipment. Janssen W. F., Rigterink M. D.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1958, 37, № 3, 152—156 (англ.)

Описаны методы исследования структуры керамич. изделий и обсуждены относительные преимущества этих методов для оценки пригодности керамич. изделий для использования последних в качестве деталей оборудования связи. Сравнены между собой методы определения кол-ва открытых и закрытых пор, исследования шлифов в отраженном и проходящем свете и исследования в электронном микроскопе. Указано на корреляцию между микроструктурой образцов и их диэлектрич. свойствами.

В. Кушаковский

78369. Изучение ферритов. XI. Феррит натрия типа шпинели. Такэи, Окамото (Takei T., Oka-

moto S.), Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1957, 33, № 2, 53—57 (японск.)
Сообщение X см. РЖХим, 1958, 8694.

78370. Производство пустотелого кирпича на кирпичном заводе в Брукдорфе. Рихтер (Die Umstellung der Produktion auf Hochlochziegel im Ziegelwerk Bruckdorf. Richter Joachim), Silikattechnik, 1958, 9, № 5, 221—222 (нем.)

Описывается произ-во дырчатого кирпича на кирпичном з-де в Брукдорфе. Для достижения равномерного увлажнения глины вода вводится непосредственно в отвалы глины (на расстоянии 5 м друг от друга производятся взрывы и в образующиеся отверстия вводится вода); длина мульдштуков, используемых при протяжке, должна составлять 80—100 мм, отпрессованные заготовки направляются в сушилку, продолжительность сушки составляет 6—7 дней. В связи с тем, что содержащаяся в буром угле влага выделяется в зоне обжига и снижает качество изделий, для обжига использовалось только брикетированное топливо. На основе метода Дуванова существенно повышена производительность печей. Обжиг изделий производится в круглых печах, имеющих по 20 камер длиной около 6 м и сечением печного канала 8,3 м², при т-ре 1100°. Указывается, что брак в настоящее время составляет 5,5%. Большим преимуществом изготовляемых изделий является их формат, позволяющий получить большую экономию при транспортировке и существенно снизить расход материалов при строительстве.

Г. Масленинкова

78371. О перемещении влаги в капиллярно-пористых телах. Лебедева В. К., Сб. работ. Всес. заочн. ин-т пищ. пром-сти, 1958, № 3, 16—25

Приводятся эксперим. данные по испарению жидкости из элементарных моделей капиллярно-пористых тел (стопа капилляров, сообщающиеся капилляры). В качестве капиллярно-пористых тел были использованы образцы в форме цилиндров и пластины из глуховецкой, латинской и часов-ярской глины. Определялось изменение влажности образцов в зависимости от времени при стационарном режиме сушки. По кривым сушки установлены значения критич. влажности, которые для глуховецкой глины колеблются около 10,5%, для часов-ярской 13%, для латинской 23%. Определены коэф. влагопроводности как функции влажности материалов. Отмечается, что коэф. влагопроводности в период падающей скорости сушки зависит от влажности материала, а в период постоянной скорости является постоянной величиной. Начиная с первой критич. точки коэф. влагопроводности уменьшается с уменьшением влажности материала, при дальнейшем же уменьшении влажности он начинает возрастать, что соответствует удалению адсорбционно связанной воды. Установлена зависимость изменения величины коэф. влагопроводности от т-ры.

Г. М.

78372. Влияние повышенной температуры сушки на свойства глины месторождений Гутауер, Люкенauer и Люттовитцер. Бейер (Einfluß erhöhter Vortrocknungstemperaturen auf Guttauer, Luckenauer und Lütowitzer Ton. Beier Eberhard), Silikattechnik, 1958, 9, № 2, 85 (нем.)

Установлено, что с повышением т-ры сушки глины снижается скорость истечения шликеров (определялась с помощью вискозиметра с диаметром отверстия 4 мм), и особенно резко изменяется эта характеристика после сушки глины выше 100°. Повышение т-ры сушки глины вызывает увеличение кол-ва воды затворения, а следовательно, и возрастание усадки. Сравнительными опытами установлено, что повышение т-ры сушки глины вызывает уменьшение их пластичности (определялась по методу Пфефферкорна на образцах-цилиндрах диам. 30 мм и высотой 40 мм). Приводятся зави-

симости скорости истечения шликеров, усадки, воды затворения и пластичности различных глины от т-ры их сушки.

Г. Масленинкова

78373. Влияние физико-химических свойств глины на вспучивание при обжиге. Бурба Р. П., Тр. Н.-И. сектора Моск. фил. ин-та «Оргэнергострой», 1957, вып. 1, 47—59

Приводятся результаты исследования влияния минералогич. состава глины, содержания различных окислов и уплотнения полуфабриката на вспучивание глины при обжиге. Минералогич. состав глины определялся с помощью поляризационного микроскопа, хим. состав на основании полного хим. анализа. Вспучивание характеризовалось результатами определения об. веса образцов — шариков из глиняного теста весом 3—4 г, подсушенных и прогретых до 500°, а затем обожженных в трубчатой печи до т-р 1010, 1040, 1070, 1100, 1130, 1160, 1190, 1200°. Установлено, что глины, не содержащие слюды, не вспучиваются. Хорошо вспучиваются глины, содержащие слюды и способные размягчаться в интервале выделения конституционной воды из слюд. Эта способность обуславливается наличием окислов в определенных соотношениях. Отмечается, что уплотнение полуфабриката не оказывает положительного влияния на вспучиваемость керамики. Рекомендуется изготовлять полуфабрикат методом рыхлой грануляции, заключающемся в том, что глиняное тесто рабочей влажности поступает в шнековую растворомешалку, куда подается постепенно сухая глина. Глиняное тесто, осушаясь порошком сухой глины, гранулируется в самопроизвольные комочки, представляющие собой готовый полуфабрикат.

Г. Масленинкова

78374. Изготовление труб из канадских глины. (Canadian clay pipe production.—), Ceram. Age, 1958, 71, № 3, 16—18 (англ.)

Описывается произ-во спекшихся керамич. труб на основе канадских глины на з-де Western Clay Products. Вся глина, поступающая на з-д, подвергается измельчению до прохождения через сито 8—10 меш. Измельченный продукт подается конвейером на вибрационные сита. После просеивания остаток конвейером возвращается на сепарацию. Изготовление труб производится горизонтальной и вертикальной протяжкой. При этом на горизонтальных вакуум-прессах протягивают заготовки для труб диаметром 10,16; 15,24; 20,32; 25,40 и 30,48 см и длиной до 152,4 см. Сушка труб производится в горизонтальном и вертикальном положении. Трубы диам. 10,16; 15,24 и 20,32 см сушатся в течение 48 час., а трубы диам. 38,10—45,72 см — в течение 60—72 час. Глазурование труб производится только с внутренней стороны вручную с помощью распылителя. Обжиг труб осуществляется в 4 круглых горнах до 1204°. Продолжительность обжига составляет 40—100 час. в зависимости от размера труб. Для обогрева печей используется природный газ. Средняя годовая производительность з-да 10 000 т готовой продукции.

Г. Масленинкова

78375. Разработка системы отопления туннельных печей для обжига кирпича жидким топливом. Часть 3. Джексон (The development of an oil-firing system for brick kilns. Part 3. Jackson H. E.), Brick Clayworker, 1957, 65, № 778, 296—299 (англ.)

Предполагалось, что высоковязкие топливные масла не могут гореть удовлетворительно без подогрева до ~ 66°, что нежелательно, так как это вызывает дополнительные расходы. Проверка скоростей потока масла, необходимых при питании кирпичеобжигательных печей, показала, что если т-ра масла ~ 21°, то перекачка его на необходимое расстояние не требует повышенного давления или более крупного диаметра труб. Часть 2 см. РЖХим, 1957, 45252.

А. Фроуэр

78376. Рентабельность внутризаводского транспорта кирпичных заводов. Ханке (Die Wirtschaftlichkeit im innerbetrieblichen Transport der Ziegelwerke. H. a. n. k. e. H. e. n. z.), Silikattechnik, 1958, 9, № 6, 269—273 (нем.; рез. русск., англ.)

78377. Об использовании промышленных отходов в производстве кирпича. Колесник М. В., Пром.-экон. бюл. Совнархоз Пермск. экон. адм. р-на, 1958, № 2-3, 37—38

78378. Производство кирпича в Пакистане. Сиддики (Brickmaking in Pakistan. Siddiqui M. A.), Brit. Clayworker, 1958, 67, № 792, 382—387 (англ.) См. также РЖХим, 1958, 36947.

78379. Производство черепицы и кирпича в Европе.— (La production des tuiles et briques en Europe.—), Ind. céram., 1958, № 495, 75—81 (франц.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 47519.

78380. Облицовочные плитки. Вильк (Spaltplatten. Wilck Klaus), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1957, 90, № 11, 280—283 (нем.)

Разбираются вопросы технологии изготовления по отдельным переделам произв-ва фасадных и облицовочных плит и плиток для полов. Указывается на технологич. параметры масс и приемы изготовления фасадных плит на ленточных прессах пакетами в виде блоков при прессовании, резке, съеме с резательного станка, укладке на сушильные вагонетки, сушке в различных типах сушил, глазурировании, обжиге в кольцевых и камерных печах и раскалывании обожженных блоков на отдельные плиты. Обращается внимание на состав масс, основными компонентами которых являются: глина, шпат и молотый кварц или песок с подбором для них, в случае надобности, соответствующей глазури. Перечислена область применения этих плит в зависимости от их физико-керамич. свойств. Они могут быть использованы в качестве облицовочных и кислотоупорных материалов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 15219.

78381. Эффективные стеновые материалы Финляндии. Гвоздарев И., Строит. материалы, 1958, № 6, 34—37

78382. Контроль окраски плитки «Starfire». Мирс (Color control for «Starfire tile». Mears Frederick W.), Internat. Enamelist, 1958, 7, № 1, 7-8, 30 (англ.) См. РЖХим, 1957, 38465.

78383. Конференция огнеупорщиков Московской области. Кирсанов И. П., Огнеупоры, 1958, № 7, 332—334

78384. Процесс составления проекта стандартных методов испытаний плавящихся и облегченных плавящихся огнеупоров и огнеупоров пластического формования. Вакабаяси Сигэру, Вакабаяси Акира, Тайкабуцу корё, Refractories, 1958, № 40, 171—217 (японск.)

78385. О выращивании монокристаллов муллита и его устойчивости. Нейхаус, Рихарц (Über die Einkristallzüchtung und Zustandsverhältnisse von Mullit. Neuhaus A., Richartz W.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1958, 35, № 4, 108—116 (нем.)

По усовершенствованному методу Вернейля выращены монокристаллы муллита, достигающие 2,5 см в длину и 0,8 см в диаметре. В качестве подложки использовали силлиманит, корунд и охлаждаемый изнутри водой латунный сердечник, на который одевали чехол из корунда. Состав монокристаллов зависит при одинаковой исходной смеси ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) от степени отвода тепла через подложку. При сильном охлаждении подложки, независимо от времени роста, состав монокристаллов всегда соответствовал $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. При слабом охлаждении кристаллы были беднее Al_2O_3 , причем состав их колебался в пределах от $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ до $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Так как все члены этого ряда опти-

чески и рентгенографически гомогенны и однофазны, то, следовательно, $3/2$ -муллит и $2/1$ -муллит образуют между собой непрерывный ряд твердых р-ров. Попытки получить монокристаллы, содержащие избыток SiO_2 сверх состава $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, используя в качестве исходной смеси порошки, богатые SiO_2 , не увенчались успехом. В образце, содержащем 69,8 вес. % Al_2O_3 и 30,4 вес. % SiO_2 , кристаллизовался в виде длинных иголок муллита, постоянные решетки которого соответствовали $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; между иглами муллита обнаруживали в прозрачном шлифе изотропное разбитаемое сильно плавиковой к-той в-во, по всей вероятности кварцевое или богатое кварцем стекло. Следовательно, в решетку $3/2$ -муллита не внедряется SiO_2 и между силлиманитом и муллитом не образуется непрерывный ряд твердых р-ров. В пробах, содержащих 15—28,2 вес. % SiO_2 , остальное Al_2O_3 , спеченных в течение 2 час. при 1730° в печи с родиевым нагревателем, был обнаружен только $3/2$ -муллит. Причем в пробах, содержащих Al_2O_3 сверх этого состава, обнаруживали линии корунда. В твердых р-рах $2/1$ -муллит — $3/2$ -муллит с увеличением содержания Al_2O_3 параметры a и b увеличиваются, а c остается практически постоянным. Отжиг $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ при 1870° в течение 30,90 мин. и 4 час. показал, что при этой т-ре $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ распадается на $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и корунд. Одновременно, но со значительно меньшей скоростью, $3/2$ -муллит распадается с выделением корунда.

В. Кушаковский

78386. Фазовый состав шамотного огнеупора, изготовленного из туманянской (дехской) породы, после службы в топках паровозов. Дыгалов М. И., Карякин Л. И. Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т огнеупоров, 1956, № 1, 76—85

Изготавливаемый Туманянским з-дом шамотный кирпич для кладки паровозных топок, обеспечивает удовлетворительную стойкость в службе и пробег паровозов без ремонта 13—15 тыс. км. Ввиду неоднородности огнеупорной туманянской породы кирпич имеет неодинаковый внешний вид, хим. и фазовый состав как до, так и после службы. Приведены результаты исследования износа и состава двух кирпичей после службы в паровозной топке из разных партий, отличающихся внешним видом и составом. Т-ра на рабочей поверхности кирпича достигала 1600° . Обе разновидности обнаружили удовлетворительную термостойкость и шлакоустойчивость. Высокая шлакоустойчивость, характеризующаяся незначительными изменениями минералогич. состава реакционной зоны, обуславливается хорошей муллитизацией огнеупора и высоким содержанием в туманянской породе SiO_2 и Al_2O_3 (94,5—98,6%); содержание окислов Fe 0,5—5%, кол-во остальных окислов незначительно (0,6—1,75%, в том числе щелочной 0,18—1%).

В. Злочевский

78387. Действие золы жидкого топлива на шамотный огнеупор. Карклит А. К., Бюл. научно-техн. информ. Всес. ин-т научно-исслед. и проектн. работ огнеупор. пром-сти, 1958, № 5, 61—80

Описываются результаты хим. и микроскопич. анализов образцов шамотных огнеупоров, шлака, налета и напылов, отобранных из топки котла, работающего на жидком топливе. Несмотря на низкую зольность жидкого топлива, зола жидкого топлива является фактором, реально воздействующим на огнеупоры топки.

В. Злочевский

78388. Спекание зернистых корундовых масс и применение спекания для производства корундовых огнеупоров. Брон В. А., Бюл. научно-техн. информ. Всес. ин-т научно-исслед. и проектн. работ огнеупор. пром-сти, 1958, № 5, 46—60

Освещаются результаты исследования вторичного спекания зернистых корундовых масс в зависимости от активизации дисперсной части первичного спечен-

ного отощителя (О) (брикета), дисперсной связки или зернистой части О. Активизация брикета, усиливающая вторичное спекание, достигается не только посредством его тонкого диспергирования, но и введением добавки TiO_2 ; увеличение кол-ва тонкодисперсной фракции брикета, активированной TiO_2 , имеет большее значение для спекания, чем повышение давления прессования. Наиболее эффективными способами активизации дисперсной связки являются обжиг глинозема с добавкой TiO_2 с последующим его помолом (получение так называемого плотноформирующегося глинозема) или помол глинозема с добавкой TiO_2 с последующим обжигом и вторичным помолом. Эффективное вторичное спекание зернистых корундовых масс достигается активизацией зернистой части О; для получения активизированного О используется метод активации, аналогичный методу активации связки помолом глинозема с добавкой TiO_2 и с последующим обжигом свободно насыпанного глинозема при 1400—1450°. На основе применения активированного О предложен безбрикетный способ получения весьма плотных (пористость < 10%) корундовых изделий.

В. Злочевский

78389. Фильтрация магнезитового шлама. Яковлева Т. И., Бюл. научно-техн. информ. Всес. ин-т научно-исслед. и проект. работ огнеупорн. промышленности, 1958, № 5, 20—27

На операции обжига магнезитового порошка во вращающейся печи обычно применяют мокро-молотый шлам с высоким содержанием влаги (35—40%), в результате чего увеличивается расход топлива, снижается производительность печей, имеет место большая пылеунос. Были проведены опыты по обезвоживанию (О) шлама на вакуум-фильтре и в центрифуге. О на центрифугах АГ-800 оказалось неэкономичным ввиду их невысокой производительности и периодичности действия. Наиболее экономичным является О на дисковом вакуум-фильтре, обеспечивающем производительность 600—700 кг/м² час при влажности коржа 14—15%. Вариант О с предварительным подогревом пульпы можно считать равноценным варианту без подогрева лишь при условии использования для подогрева пульпы тепла отходящих газов вращающейся печи, что, однако, требует реконструкции печи. Доказана целесообразность предварительного удаления влаги из шлама механич. путем.

В. Злочевский

78390. К вопросу использования каустической пыли для производства магнезитовых спеченных порошков. Иванов Е. В., Гаоду А. Н., Маранц А. Г., Огнеупоры, 1958, № 2, 49—54

Освещается лабор. и заводской опыт приготовления шлама (Ш) с различным содержанием сырого магнита (М) и каустич. пыли (КП). Приведены свойства Ш из смеси М и КП. Установлена возможность внедрения в произ-во получения в турбомельнице Ш из М и КП. Магнезитовые порошки, обожженные во вращающейся печи по шлампроцессу с использованием КП, удовлетворяют технич. условиям на этот вид продукции.

И. Михайлова

78391. Шпинель и хромомagneзитовые огнеупоры для основных мартеновских печей. И. Сасаки Сингэти, Егё кёкайси, Yogyo kyokai shi, J. Ceram. Assoc. Japan, 1958, 66, № 748, C113—C120 (японск.)

78392. Получение кислотоупорных материалов и изделий из отвалных ферромолибденовых шлаков. Фефер А. С., Репин А. А., Техн.-экон. бюл. Сов. нар. х-ва Челябин. экон. адм.-р-на, 1958, № 2, 74—76

Основными кислотоупорными (К) материалами, применяемыми в условиях Урала, являются андезит и диабаз, привозимые с Кавказа и из Карелии. Были проведены опытные работы по получению К-изделий из отвалных Fe-Мо-шлаков. Установлено, что эти шла-

ки могут быть использованы для произ-ва штучных К-изделий различной конфигурации из шлакового расплава методом прессования в спец. формах; шлам могут быть также использованы в качестве наполнителя для К-цемента.

В. Злочевский

78393. Некоторые данные электроиспользования на предприятиях огнеупорной промышленности. Галкин П. И., Огнеупоры, 1958, № 6, 285—287

78394. Тигель — усеченный конус. Математическое обследование. Холль (Der Hafen, ein Kegelstumpf. Eine mathematische Betrachtung. Holl Friedrich), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1958, 91, № 3, 45—47 (нем.)

На основе точной ф-лы объема усеченного конуса путем определения общего значения ошибки выводятся наиболее применимые приближенные ф-лы среднего диаметра и средней поверхности усеченного конуса. Применение приближенных ф-л для вычисления тиглей следует заменить точными ф-лами, в особенности для высоких и необычных форм тиглей.

78395. Некоторые факторы, влияющие на прочность соединения высокоглиноземистой керамики с металлами. Кол, Хайнс (Some parameters affecting ceramic-to-metal seal strength of a high-alumina body. Cole Sandford S., Jr., Hynes Frank J., Jr.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1958, 37, № 3, 135—138 (англ.)

Определены об. вес, кажущаяся пористость, временное сопротивление излому, рост зерен, сопротивление удару, фактор потерь и прочность соединения с металлом керамич. изделий, содержащих 94,5% Al_2O_3 , в зависимости от т-ры обжига. Кроме того, определены кажущаяся пористость, об. вес, временное сопротивление излому и прочность сцепления с металлом образцов, обожженных при 1700°, в зависимости от кол-ва флюсов. Спекание образцов проводили в интервале 1550—1750°; кол-во флюса колебалось от 1 до 15%. Микроструктурные исследования образцов показали, что последние состоят из кристаллов корунда и стекла. Перечисленные выше исследования были проведены на образцах, изготовленных из мокромолотого глинозема со средним диаметром частиц 4,5 м и содержащего 10% зерен диам. > 10 м. Образцы были спрессованы под давл. 350 кг/см² и обожжены в окислительной среде. Для исследования прочности сцепления керамики с металлами использовали молибден. Установлено, что об. вес образцов увеличивается с увеличением т-ры обжига и при 1600° достигает 3,73 г/см³; с дальнейшим повышением т-ры обжига об. вес уменьшается. Кажущаяся пористость показывает обратную зависимость. Уменьшение об. веса образцов, обожженных выше 1650°, объясняется появлением крупных пор. Временное сопротивление излому имеет максим. значение у наиболее плотных образцов, т. е. у образцов, обожженных при 1600—1650°. Фактор потерь непрерывно уменьшается с увеличением т-ры обжига. Прочность сцепления керамики с металлом увеличивается с увеличением т-ры обжига. С увеличением содержания стекла об. вес образцов уменьшается линейно; кажущаяся пористость минимальна у образцов, содержащих 2—6% стекла; прочность сцепления керамики с металлом увеличивается с увеличением содержания стекла и составляет максим. величину при содержании стекла 10—12%. Таким образом, прочность сцепления керамики с металлами в основном определяется кол-вом и составом стекла.

В. Кушаковский

78396. Жаростойкое керамическое покрытие алюминия. Хапперт (How high temp ceramic coating protect aluminum. Huppert Paul A.), Ceramic Ind., 1957, 69, № 5, 64—65, 110 (англ.)

Разработано керамич. покрытие, способное защищать изделия из Al-сплавов от окисления при повышенных

т-рах, характерных для самолетов, летающих со сверхзвуковыми скоростями. Покрытие обладает прочным сцеплением с основным металлом, стойкостью к ударам и термич. толчкам, имеет толщину порядка 0,038 мм (что не сказывается существенно на весе самолетных деталей). Покрытие 8 час. сохраняет стойкость при т-рах до 927—982° (что значительно превышает т. пл. Al-сплавов). Покрытие представляет собой амаль на основе низкоплавкого (Li) стекла, тугоплавких добавок (TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , MgO) и плавней (Li-соединений).

А. Шрейдер
78397. Применение керамики в качестве облицовочного материала. Жаропрочные покрытия, нанесенные методом распыления расплава и методом химического выпаривания. Кавасима, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 9, 593—596 (японск.)

78398. Изучение керамических покрытий. Покрытия для защиты молибдена от высоких температур. Танака, Хаяма, Кадота, Танигава (Tanaka Hirokichi, Hayami Ryozo, Kadota Masatake, Tanigawa Hideo), Osaka kōrē гидзюцу сикансэ кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 8, № 4, 217—225 (японск.; рез. англ.)

Высокая точка плавления Мо (2625°) позволяет применять этот металл при т-рах выше т-ры плавления большинства металлов и сплавов. Но Мо быстро окисляется на воздухе и превращается в трехокись Мо. Исследовали 2 типа керамич. покрытий: покрытие в виде фритты с высоким содержанием стекла и покрытие типа Сг-фритты с высоким содержанием Сг и низким содержанием стекла. Испытания образцов при нагревании их в пламени газ — O_2 и в электрич. печи показывают, что покрытие типа Сг-фритты, защищающее Мо диффузным Мо-Сг-слоем и стекловидной фазой, оказалось лучше, чем покрытие, защищающее Мо только стекловидной фазой. Максим. существование защищенных Мо образцов было > 50 час. при 1200°, 20 час. при 1400°, 3 час. при 1600° при испытании в пламени и > 500 час. при 800°, > 250 час. при 1000°, 127 час. при 1100° и 30 час. при 1200° при испытаниях в электропечи.

Резюме авторов
78399. Новейшее развитие твердых материалов с повышенной температуро- и коррозионной устойчивостью. Скаупи (Die neuere Entwicklung von Hartstoffen höherer Temperatur- und Korrosionsfestigkeit. Skaupy F.), Fertigungstechnik, 1958, 8, № 4, 161—163 (нем.)

Обзор. Библ. 4 назв.
В. Кушаковский
78400. Спеченная окись алюминия для резцов. Зингер, Зингер (Sinter alumina for cutting tools. Singer Felix, Singer Sonja S.), Interchem, 1957, № 6, 22—25 (нем.)

Обзор. Библ. 11 назв.
В. Кушаковский
78401. Гидроциклон для обогащения огнеупорных глини (Польская Народная Республика). Глебов С. В., Огнеупоры, 1958, № 7, 334—335

Обзор.
И. Михайлова
78402. Проблема перемещения материалов в керамической промышленности. Как (Das Materialbewegungsproblem in der keramischen Industrie. Cach Franz J.), Keram. Z., 1958, 10, № 6, 262 (нем.)

78403. Последние достижения в использовании газа в керамической промышленности. Часть I. Дейвис (Recent developments in the use of gas for the ceramic industry. Part I. Davis K.), Industr. Gas (Engl.), 1958, 21, № 247, 7—10 (англ.)

Приводятся схемы устройства для подогрева воздуха и газовых горелок и их описание. Г. Масленикова

78404. Овальная печь для обжига декоративных керамических изделий. Юалд, Рут (An oval decora-

ting kiln. Ewald M. R., Root L. L.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, 34, № 12, 412—414 (англ.)

Описывается 3-зонная печь (опытный и производственный варианты) для обжига керамич. изделий, которая, являясь промежуточной между кольцевой и прямоугольной конструкциями, сочетает в себе их преимущества (большую производительность и высокое качество изделий). Основную часть печи (в обоих вариантах) составляет бесконечный конвейер, имеющий форму (в плане) 2-х длинных параллельных ветвей, связанных по концам полукруглыми, причем одна из ветвей заключена в футерованный огнеупором и сваружа покрытый изоляцией туннель, а другая (открытая) служит для загрузки и разгрузки изделий. Пластинчатый конвейер образован множеством перфорированных шириной ~ 51 см лотков из легированной стали, шарнирно скрепленных друг с другом и скользящих как по роликам пода, так и по холостым роликам, установленным на всем расстоянии вне туннеля. Зоны охлаждения и подогрева, располагающиеся слева и справа от центральной зоны обжига и простирающиеся за туннель (где они заключены в разборные кожухи). Полукруглая выполнена примерно (камера охлаждения уже) одинаково. Посредством изменения длины прикрытия кожухами, можно регулировать время подогрева или охлаждения. В поперечном направлении зону обжига пронизывает ряд (над подом и ниже него) радиационных трубок, которые, чередуясь, выходят то на одну боковую сторону камеры, то на другую, где в открытые концы их подается инжекционными горелками газообразное (природный газ) топливо. Над подом эти трубки объединены двумя парами (по паре сбоку пода) продольными коллекторными трубками, подающими отработанные газы в междустенные пространства камеры подогрева, откуда они удаляются наружу, с помощью эксгаустера. Печь работает также и на мазуте и (после небольших переделок) с использованием электроэнергии. В печи можно обжигать высокотемпературную керамику, канализационную керамику, плитки, кирпич и т. п. Дается кривая изменения т-ры вдоль печи и приводятся 4 чертежа производственного варианта печей. См. также пат. вып. 1958, 105526.

В. Роговцев
78405. Дискуссия по статье: Мир «Специальная туннельная печь для обжига кирпича со сжиганием топлива непосредственно в среде материала». Дорст (Discussion of paper: W. Miehler, Ein Spezialziegel-Tunnelofen mit Einstreufenerung). By Dorst Erich), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 18, 632, 633—634 (нем.)

Обсуждаются преимущества туннельных печей (ТП) для обжига изделий грубой керамики по сравнению с кольцевыми. ТП дает возможность автоматизации, механизации и создания постоянного температурного режима обжига изделий. ТП могут использоваться на любых з-дах для обжига кровельной черепицы и др. спец. изделий. Для отопления ТП следует использовать газообразное топливо; рекомендуется сконструировать широкие и низкие ТП с боковыми топками. Пустотелый и даже сплошной строительный кирпич может быть обожжен в ТП за 8—12 час. См. РЖХим, 1958, 5337. Н. Красоткина

78406. Термохимические процессы при горении. Расчет максимальной теоретической температуры пламени. Турек, Беднарж (Thermochemické pochody při spalování. Výpočet teoretické maximální teploty plamene. Turek Miroslav, Bednář Stanislav), Skláf a keramik, 1957, 7, № 8, 233—234 (чешск.)

Приведены: пример расчета т-ры горения генераторного газа при теоретич. кол-ве воздуха и при избытке воздуха или газа по отношению к теоретич. 10, 20, 30,

40, 50 и 60%, кривые зависимости т-р горения каменного угля и генераторного газа от кол-ва избытка воздуха и некоторые соображения о методах сжигания топлива в печах для обжига керамики. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 15189. О. Брыкин

78407 П. Процесс изготовления синтетического продукта из слюды. Барр (Process for preparing synthetic mica products. Barr Francis A.) (Sylvania Electric Products Inc.). Пат. США 2788837, 16.04.57

Патентуется метод получения плотных минер. рекристаллизованных изготовленных горячим прессованием пластин из восстановленной синтетич. слюды, включающего предварительное нагревание указанных пластин в газовой среде, не содержащей кислорода, до т-ры 1100—1340°, горячую прокатку названных пластин в атмосфере, не содержащей кислорода, и при т-ре снижающейся в указанном интервале при приближении срезающих усилий к этим пластинам. Газовая среда должна быть инертной, в частности она может быть представлена аргоном. Г. Масленникова

78408 П. Камера для вакуумирования и выдавливания мелющих тел. Килпатрик (Deairing pebble extrusion chamber. Kilpatrick Myron O.), [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2749590, 12.06.56

Камера для вакуумирования и выдавливания пластичных керамич. материалов в виде цилиндрич. стержней представляет собой стальной цилиндр с фильерами в донной части, в котором перемещается поршень. Поршень в периферийной части окружности имеет желобок, к которому через стенку цилиндра и дно поршня доведен патрубков, соединенный с вакуумной системой. Рабочую массу загружают в цилиндр в измельченном состоянии и вакуумируют. Затем поршень под давлением уплотняет массу и выдавливает стержни через фильеры. Выдавливающийся материал нарезают вращающимся ножом на куски заданной длины. После выдавливания указанным способом материал отличается монолитностью благодаря отсутствию пор и газовых включений. Приведена схема описываемого технологич. процесса, конструкция отдельных узлов аппарата и пример шихт для выполнения операций по изготовлению мелющих тел. А. Петрашко

См. также: Определение состава газовой среды при обжиге керамики 77985

Стекло

Редакторы О. К. Богвикин, С. И. Горелкина, С. И. Иофе

78409. Синтез стекол из легкоплавких глин БССР и изучение некоторых их свойств. Безбородов М. А., Конопелько И. А., Изв. АН БССР, 1955, № 6, 61—73

78410. Определение температурной кривой вязкости с помощью двух фиксированных точек. Кнапп (Feststellung des Zähigkeits — Temperatur — Verlaufs mit Hilfe zweier Fixpunkte. Knapp Oskar), Glastechn. Ber., 1958, 31, № 3, 94—95 (нем.)

Предложено ур-ние для определения вязкости стекол в довольно широком температурном интервале: $\lg \eta = A + B/T^3$ ($T = ^\circ\text{K}$). Для построения кривой вязкости достаточно определить лишь 2 фиксирующие точки; при этом точность метода зависит от выбора этих точек, но в общем величина ошибок не превышает 10—12%. С помощью названного ур-ния можно получить на практике ориентировочное представление о температурных кривых вязкости стекол. Г. Масленникова

78411. Исследование зависимости вязкости и электропроводности размягченных стекол от радиуса входных в стекло ионов. Петровский Г. Т., Сб. студ. работ. Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета. Л., 1956, 37—50

78412. Электропроводность стекла. III. Электропроводность щелочно-боратных сложных стекол. Лендье, Шомодь, Бокшан (Az üveg elektromos vezetőképessége, III. Alkáliborát elegyüvegek elektromos vezetőképessége. Lengyel Béla, Somogyi Mária, Boksa Zoltán), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, 9, № 3, 299—304 (венг.)

В предыдущих работах была дана зависимость проводимости щелочно-силикатных систем стекла от их состава. Цель данной статьи — распространить эту теорию и на системы борного стекла, так как миним. проводимость появляется и у смешанных борных стекол. В статье приводятся результаты проведенных в этой области испытаний. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 69450. С. Тимополь

78413. Современные представления о явлениях разрыва и текучести. Часть. I. Равновесие в телах, состоящих из отдельных частиц. Понселе (Modern concepts of fracture and flow. Part I. Equilibria in particulate bodies. Poncelet Eugene F.), Class Ind., 1957, 38, № 11, 617—623 (англ.)

Разрыв и текучесть являются скоростными процессами, ввиду чего становится необходимым определять высоты потенциальных барьеров, которые преодолеваются во время развития этих процессов. С этой целью автором развит метод, позволяющий определять состояние равновесия нейтр. частиц в твердом теле, подвергнутом действию напряжений. Следует различать две возможности: или тенденция соседних частиц перемещаться в промежутки между парами колеблющихся частиц не имеет значения, или она играет важную роль. В 1-м случае необходимо рассматривать только простые пары частиц, ориентированные в направлении положительных главных напряжений. Во 2-м случае необходимо рассматривать сексты частиц, состоящие из пар, ориентированных по трем главным напряжениям. Для решения задачи необходимо определить модуль упругости по величинам главной деформации и коэф. Пуассона. Три модуля (модуль Юнга, объемный и модуль сдвига) выражают действительные модули упругости реального твердого тела в безразмерных единицах. Приложенные к этому телу напряжения могут быть выражены в долях этих модулей. Описаны графич. и графоаналитич. методы определения высот потенциального барьера для 1-го и 2-го случаев. А. Бережной

78414. Влияние теплового прошлого на характерные особенности расширения стекла. Хейджи, Ритленд (Effect of thermal history on glass expansion characteristics. Nagy H. E., Ritland H. N.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 12, 436—442 (англ.)

Исследовались температурные изменения объема двух стекол А и В состава (в вес. %): SiO_2 71,5, Na_2O 17,4, BaO 9,0, B_2O_3 2 и SiO_2 70, Na_2O 9, K_2O 7, BaO 3, B_2O_3 11 (т-ра отжига 470 и 555°) при нагревании и охлаждении их с постоянной скоростью в области т-р от комнатной до начала размягчения. Охлаждение велось со скоростью 64—173° в час, а нагревание со скоростью 100° в час. Данные по расширению при нагревании были получены на образцах, имевших различное тепловое прошлое. Установлено, что кривая сжатия стекла в процессе охлаждения с постоянной скоростью имела четыре характерные области. 1. Высокотемпературная область, в которой кривая имеет в основном линейный характер; процесс сжатия в стекле при т-рах выше интервала превращения происходит столь быстро, что структура практически никогда не

и электро-
уса входа-
Сб. студ.
а. Л., 1956,
электропро-
стекол.
űveg elek-
egűvegék
a. S o m o-
tud. akad.
104 (венг.)
мость про-
кла от их
ту теок
мини.
орных сте-
денных в
ХХим, 1957,
С. Типоло-
енных раз-
тлах, сое-
(Modern
quilibrium in
F.), Class
ми процес-
определять
преодолева-
той целью
делают со-
теле, под-
различать
частич не
колеблю-
грает важ-
считывать
ные в на-
жений. Во
ты частиц,
м главным
димо опре-
главной
ля (модуль
от действи-
дого тела
этому телу
этих моду-
тоды опре-
1-го и 2-го
Бережной
арактерные
жи, Рит-
expansion
Н. Н.), J.
442 (англ.)
ия объема
71,5, Na₂O
0,7, BaO 3.
гревания в
области т-р
жжение ве-
ние со ско-
при нагре-
ежения раз-
то кривая
постоянной
сти. 1. Вы-
ная имеет
тия в стек-
происходит
никогда не

достигает равновесного состояния во время охлажде-
ния. 2. Область превращения, в которой структурное
расширение и наклон кривой экспоненциально умень-
шались с т-рой; с понижением т-ры скорость струк-
турных изменений уменьшалась, и кривая сжатия от-
клонялась от высокотемпературной равновесной кривой;
величины отклонений были пропорциональны
логарифму скорости охлаждения, и для стекла В от-
клонения начинались при 576 и 581°; для стекла А
отклонение следовало ожидать при 485°. 3. Низкотем-
пературная область; при т-рах ниже области превра-
щения кривая снова становилась приблизительно
линейной. 4. Область т-р ниже 300°, где сжатие стекла
В, содержащего два типа щел. ионов, обнаружило
малое, но заметное отклонение от прямолинейной за-
висимости, что является характерным для многих
сложных щел. стекол, у которых ионные процессы
мало влияют на общее расширение; этот эффект «за-
мораживается» во время охлаждения до 100—150°;
величину его можно рассчитать по результатам из-
мерения показателя преломления. Расширение сте-
кол при нагревании — гораздо более сложный процесс,
так как характер кривой зависит от предварительной
тепловой обработки и скорости нагревания. Опытами
было установлено, что во всех случаях эксперим. кривая
расширения стекол при нагревании приближалась
к равновесной прямой при высокой т-ре. Наклон каж-
дой кривой по мере приближения ее к области высо-
ких т-р был всегда больше наклона равновесной пря-
мой и наибольшим для образцов, имевших самую вы-
сокую первоначальную плотность. А. Бережной
78415. О классификации диэлектрических потерь в
технических стеклах. Слоснар (O rozdelení di-
elektrických strát v technických sklách. Slosnar
Július), Strojoelektr. časop., 1957, 8, № 6,
461—471 (словацк.; рез. русск., нем.)
Приведены составы и структура стекол (С). Рас-
считываются диэлектрич. потери в технич. С и дае-
ся их классификация на потери проводимости, релак-
сационные, деформационные, вибрационные.
Резюме автора
78416. Измерение зависимости удельного сопротивле-
ния стекол от температуры. Ондрачек, Кварда
(Měření závislosti specifického odporu skel na teplotě.
Ondráček Miloš, Kvarda František), Sklár a keramik,
1957, 7, № 12, 359—362 (чешск.)
Сконструирован прибор для измерения уд. сопро-
тивления (УС) стекол в зависимости от т-ры (до 600°).
УС стекла в зависимости от т-ры подчиняется закону
Раш—Гендриксена: $\rho = A e^{B/T}$, где А — константа,
зависящая от состава стекла; Т — абс. т-ра; В — кон-
станта, которая, по-видимому, для всех стекол при-
мерно одинакова. Путем многочисленных измерений
УС разных стекол при т-рах 150—600° показано, что
константа В колеблется в пределах 0,98—2,03 ·
10⁻⁴ град⁻¹, и что для характеристики УС стекол
нельзя принимать только точку «ТК 100», при которой
УС стекла достигает значения 100 Мом·см, как это
принято в литературе и прейскурантах. Кроме
«ТК 100», необходимо, по предложению авторов, ука-
зывать УС стекол (ρ в ом·см) для т-р 25, 100, 250 и
350°. Приведены данные о константе В, «ТК 100» и УС
при 25, 100, 250 и 350° для 13 видов электротехнич.
стекол. С. Глебов
78417. Определение свинца в стекле и в эмали по-
лярнографическим методом. Кумар, Синха (Esti-
mation of lead in glass and enamel by polarographic
method. Kumar S., Sinha B. C.), Centr. Glass and
Ceram. Res. Inst. Bull., 1957, 4, № 3, 140—143 (англ.)
Обычный хим. метод определения свинца в стеклах
и эмалях состоит в обработке стекла фтористоводород-
ной ж. серной к-тами и взвешивании нерастворимого

сернокислого свинца после отмывки растворимых со-
единений. В промышленных лабораториях часто при-
меняют метод электроосаждения свинца в виде пере-
киси свинца на платиновом электроде из р-ра азотно-
кислого свинца. Продолжительность хим. методов ана-
лиза составляет 6—7 час. Исходный р-р для поляро-
графич. определений готовится путем сплавления
измельченного свинцового стекла с содой и по-
следующего выщелачивания сплава дистил. водой.
Затем добавляется азотная к-та и р-р нагревается в
течение 10 мин. После отфильтровывания осадка крем-
невой к-ты фильтрат переносится в мерную колбу и
объем доводится дистил. водой до 100 см³. Этот р-р яв-
ляется исходным для полярографич. определений.
Описываются последовательные операции при этом
методе. Основным преимуществом полярографич. ме-
тода является его быстрота; при небольшом содержа-
нии кремнезема один анализ может быть полностью
закончен в течение часа. Чувствительность метода
очень высока, он пригоден для быстрого определения
сравнительно небольших кол-в свинца; отклонения по-
лученных результатов не превышают 1,48%. Если од-
новременно со свинцом в стекле присутствует кадмий,
он также может быть определен полярографич. мето-
дом. В. Мейтина
78418. Процесс образования твердого осадка при ги-
дротермальном синтезе кристаллов кварца. Таки
(The process of formation of heavy cake in hydro-
thermal synthesis of quartz crystals. Taki Sadao),
Naturwissenschaften, 1957, 44, № 23, 614 (англ.)
Исследуется процесс образования твердого осадка
на дне автоклава при гидротермальном выращивании
кристаллов кварца. Приводятся данные хим. анализа
осадка и его кол-ва, а также расчетные данные по
составу газовой фазы и распределению SiO₂ и Na₂O
между жидкой и газовой фазой. Н. Синельников
78419. Процессы, протекающие в стекловаренной
ванной печи. Шарп (What goes on in a glass tank?
Sharp D. E.), Ceramic Ind., 1956, 66, № 3, 64—65
(англ.)
78420. Техника освещения специального стекла.
Тамура Иосиюки, Егё кёкайси, Yogyo kyokai
shi, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 744, С 408—
С 411 (японск.)
78421. Импульс и длина пламени. Траустель
(Impuls und Flammenlänge. Traustel Sergei),
Glastechn. Ber., 1956, 29, № 11, 429—431 (нем.; рез.
англ., франц.)
78422. Контроль температуры в машинных каналах
и бассейне печи. Обухов В. М., Стекло и керамика,
1958, № 2, 27—28
Сообщается о мероприятиях по стационарному кон-
тролю температурного режима машинных каналов,
осуществленных на Гусевском стекольном з-де им.
Дзержинского. Для этой цели установлены многото-
чечные электронные потенциометры типа ЭПП-09.
Подробно описано изменение методики установки ра-
диационного пирометра, позволившее осуществить
контроль температурного режима канала и произво-
дить измерения с точностью до 2—3°. И. Михайлова
78423. Естественная и принудительная тяга в стек-
ловаренной ванной печи. Броул (Přirozený a
umělý tah sklářské vanové pece. Broul Julius),
Sklár a keramik, 1958, 8, № 4, 106—109 (чешск.)
Изложены физ. принципы естественной и прину-
дительной тяги в стекловаренной печи; рассмотрены
устройство и действие дымовых труб и шиберов, а
также условия нормальной работы тяги. Л. Седов
78424. Влияние механических усилий и температу-
ры в процессе формования на прочность стекла.
Линч, Тули (Effect of stress and temperature
during forming on strength of glass. Lunch E. D.,

Tooley F. V.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 4, 107—112 (англ.)

В предыдущем исследовании (См. J. Amer. Ceram. Soc., 1952, 35, № 4, 83) было показано влияние прилагаемых механич. усилий при вытягивании на прочность стеклянных нитей. В данной работе применялись штабики диам. 1,1—1,3 мм, получаемые вытягиванием из палочек стекла «Корнинг» обычного состава диам. 16 мм, со скоростью 76—127 мм в 1 мин., поддерживаемой постоянной во всех случаях приложения механич. усилий при данной операции. Вытягивание штабиков осуществлялось при различных т-рах от 628 до 745°, что соответствует величине lg вязкости данного состава от 9,75 до 6,15. Штабики отжигались, хранились в эксикаторе в течение 48 час. и затем подвергались испытанию. Для установления влияния состояния поверхности стекла испытывались также образцы, поверхность которых подвергалась шлифовке окисью алюминия. Опыты производились на большом кол-ве образцов и результаты обрабатывались статистически. Установлено, что прочность штабиков во всех случаях повышается с увеличением механич. усилий при вытягивании. В случае образцов с необработанной поверхностью увеличение механич. усилий с 100 до 8000 г повышает среднюю прочность на 62%, причем резкое повышение наблюдается при усилиях от 100 до 1000 г. В случае образцов со шлифованной поверхностью средняя прочность возрастает на 18%. Возрастание прочности объясняется в первую очередь изменением состояния поверхности образцов, структурными изменениями, а также, вероятно, возникновением неустраняемых при повторном отжиге внутренних напряжений, являющихся следствием растяжения стекла при переходе из пластич. в твердое состояние. Библ. 21 назв.

С. Лиознянская
78425. Использование полярископа для обнаружения и измерения напряжений в стекле. Лахири (Use of strain viewer (polariscope) in the detection and measurement of strain in glass. Lahiri D.), Indian Ceram., 1957, 4, № 1, 24—29 (англ.)

Описаны устройство и принцип действия полярископов (П), предназначенных для обнаружения и приблизительной оценки кол-ва и природы напряжений, присутствующих в стекле. Кол-во света, проходящее через анализатор, является мерой кол-ва напряжений в стекле, которое определяется ур-нием: $A^2 = P^2 \sin^2(e/2)$ (1), где A^2 — интенсивность световой энергии, прошедшей через анализатор, P^2 — интенсивность световой энергии, вышедшей из поляризатора, e — разность фаз, или оптич. разность хода в угловых градусах двух составляющих плоско-поляризованного света, колеблющихся в двух взаимноперпендикулярных направлениях. Связь между « e » и оптич. разностью хода в мμ дается ур-нием: $e = (\text{оптич. разность хода в мμ} \times 360) / (\text{длина волны наблюдаемого света в мμ})$ (2). Связь между напряжениями в стекле и оптич. разностью хода выражается уравнением: разность хода в мμ = $0,981 \text{ cдs}$, где s — оптич. коэф. напряжений, d — длина пути света, проходящего через образец, s — напряжение в кг/см². Приведена таблица зависимости между значениями « e » и соответствующими окрасками, дающими возможность приблизительно определить кол-во напряжений в стекле. Преимущества применения окрашенной пластинки состоят в том, что даже самое незначительное изменение интенсивности напряжений в стекле приводит к заметному изменению окраски поля зрения. Для еще более точной оценки напряжений в стекле применяют стандартные стеклянные диски. Основным недостатком метода измерения напряжений в П является то, что этот метод позволяет измерять разность скоростей колебаний только двух

составляющих плоско-поляризованного луча в напряженном стекле. Скорость колебаний во всех направлениях та же, что для стекла, не имеющего напряжений. Если стекло напряжено только в одном направлении, то в П обнаружится разность хода, пропорциональная кол-ву напряжений. Но если стекло напряжено равномерно во всех направлениях, то поле зрения П будет по-прежнему темным, что характерно для любого напряженного стекла. А. Бережной

78426. Окрашивание при облучении натриево-алюмосиликатных стекол. Леви (Radiation coloration in sodium aluminium silicate glasses. Levy M.), J. Soc. Glass Technol., 1956, 40, № 196, 462T—469T (англ.)
Исследовалось 6 стекол (С), в которых молекулярное содержание Na₂O сохранялось постоянным, а конц-ия SiO₂ и Al₂O₃ изменялись таким образом, что при введении 1 атома Al удалялся 1 атом Si. С составлялись из х. ч. материалов в платиновых тиглях, расплав выливался в форму и отжигался; затем из С изготовлялись диски диам. 20 мм и толщиной 1 мм, которые подвергались оптич. шлифовке и полировке. Источником γ-излучения являлся Co⁶⁰; все образцы подвергались облучению в течение 1 1/2 час. Спектры поглощения измерялись спектрофотометром в области 5,15 эв (215 мμ) — 1,25 эв (1000 мμ). Установлено, что γ-излучение дает 3 полосы поглощения в натриево-алюмосиликатном С с максимумами, лежащими при 2,0, 2,5 и 3,6 эв, — полосы А, В и С соответственно. Полосы поглощения могут быть с достаточной точностью описаны ур-нием: $(e^{h\nu/d} - 1)/(e^{h\nu_0/d} - 1) = e^{-a(h\nu - h\nu_0)^2}$, где μ_0 — коэф. поглощения при максим. полосе, $h\nu_0$ — энергия фотона при максим. полосе, a — константа, d — толщина С. Каждая полоса поглощения связана с определенным окислом в С (А — Na₂O, В — Al₂O₃, С — SiO₂). Влияние вводимой в С Al₂O₃ на спектр поглощения указывает на то, что атом Al замещает атом Si в структурной сетке стекла. Библ. 11 назв.

С. Иофе
78427. Поток и температурное «кондиционирование» стекломассы в производстве тарного стекла. Часть 2. Аррандейл (Flow and temperature conditioning of glass for container manufacture. Part 2. Arrandale Roy S.), Ceramic Ind., 1956, 66, № 5, 70—72 (англ.)

Часть 1 см. РЖХим, 1957, 5194.

78428. Усовершенствование завода лабораторного стекла. — (Developments at scientific glassware factory. —), Engineer, 1958, 205, № 5333, 536 (англ.)

Кратко описаны способы повышения производительности при выработке лабо. и технич. стекла путем усовершенствования процессов шлифовки, отжига, подготовки сырьевых материалов и использования конвейеров.

В. Ришина
78429. Мокша и осветление в производстве оптического стекла. Кала (Seed and fining in optical glass manufacture. Cala Charles F.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1956, 3, № 1, 25—26 (англ.)
См. РЖХим, 1957, 41914.

78430. Процессы матирования в производстве оптического стекла. Минарж (Matovací procesy v optické výrobě. Minář S.), Jemná mech. a opt., 1957, 2, № 6, 169—171 (чешск.)

Рассмотрен хим. способ матирования (М) оптич. стекла, основанный на травлении (Т) стекла HF с добавками в Т-ванну разных солей. В основе процесса Т стекла лежат три р-ции: I. $a\text{Na}_2\text{O} \cdot b\text{CaO} \cdot c\text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2 + x\text{HF} \rightarrow 2a\text{NaF} + b\text{CaF}_2 + c\text{PbF}_2 + 6\text{SiF}_4 + x/2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. II. $3\text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. III. $\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{MeF} \rightarrow \text{Me}_2\text{SiF}_6 + 2\text{HF}$. Присутствие в Т-ванне разных солей, особенно нерастворимых, влияет на размер зерна и структуру матированной поверхности. На эффект М влияет также соотношение растворимости

а в направ-
направле-
напряже-
ом направ-
а, пропор-
если стек-
лениях, то
что харак-
Бережной
грово-алю-
oloration in
(M.), J. Soc.
99T (англ.)
елекулярное
а конц-ии
при введе-
влялись на
плав выли-
изготавли-
м, которые
е. Источни-
подверга-
поглоще-
сти 5,15 эв
что у-наду-
ево-атомо-
при 2,0, 2,5
но. Полосы
ностью опи-
о- $h\nu_0$), где
се, $h\nu_0$ —
константа,
я связанна
3 — Al_2O_3 ,
на спектре
замечает
41 назв.
С. Иофе
ционирова-
ого стекла
temperature con-
ure. Part 2.
№ 5, 70—72

Бораторного
ware facto-
англ.)
изводитель-
екла путем
и, отжига,
пользования
В. Ришина
тве оптиче-
optical glass
Glass and
—26 (англ.)

дстве опти-
ocessy v o-
a opti, 1957,
(M) опти-
екла HF с
ове процес-
CaO · cPbO ·
6SiF₄ + z/2 ·
H₂O; III —
е в T-ванне
яет на раз-
рхности. На
створимости

некоторых солей; поэтому путем подбора соотношения катионов и анионов в T-ванне можно добиться желаемой степени матирования. Подобранные условия получения на оптич. стекле AA: а) полупрозрачного мата — путем 10-минутного T при 18° в T-ванне из 100 см³ 40%-ной HF + 36 г Na₂CO₃ · 10H₂O + 54 г NH₄F; б) блестящего полупрозрачного мата — путем 5-минутного T при 18° в той же ванне, с последующей полировкой в течение 5—11 сек. при 40° в T-ванне из 100 см³ конц. H₂SO₄ + 110 см³ 40%-ной HF + 0,8 см³ конц. HNO₃. Мелкий полупрозрачный мат на тяжелом флинте был получен после предварительного T при 18° (10 мин.) в T-ванне из 100 см³ конц. H₂SO₄ + 100 см³ 40%-ной HF + +250 см³ H₂O, и последующего T в ванне состава (а) в течение 10 мин.

С. Глебов
78431. Работа на насосной установке. Клейнтейх (Das Arbeiten am Pumpstand. Kleinteich Rudi), Glas-Instrum. Techn., 1958, 2, № 5, 5—9 (нем.)
Описывается автомат для откатки ламп накаливания и ламп-молнии (для фото). В. Ришина

78432. Новое автомобильное стекло. Леонов К. Ф., Стандартизация, 1958, № 2, 47—48

Сообщается о введении в действие с 1 января 1958 г. нового ГОСТа 8435—57 «Стекла безосколочные трехслойные на бутафольной прокладке». Свойства стекла описаны. И. Михайлова

78433. Длительность остывания прочных стеклянных волокон. Андерсон (Cooling time of strong glass fibers. Anderson O. L.), J. Appl. Phys., 1958, 29, № 1, 9—12 (англ.)

Выведено упрощенное ур-ние для вычисления длительности остывания (ДО) стеклянных волокон до твердого состояния в зависимости от скорости вытягивания, радиуса и скорости течения. Ур-ние является частным случаем решения ур-ния теплопроводности для цилиндра. Это решение основано на предположении, что величина коэф. теплопередачи, выраженная в числах Нуссельта (Nu), для стеклянных волокон такова же, что и найденная экспериментально для металлич. нитей; предполагается, что $Nu < 1$. Для волокон диам. 2—20 м ДО имеет порядок 10⁻⁴ сек., т. е. такой же, что и время релаксации (ВР). Т-ра, при которой ДО равна ВР, названа «фиктивной»; для борсиликатного стекла она равна ~ 900°. При «фиктивной»; т-ре в стекле «замораживается» структура, близкая к жидкому состоянию; поэтому тонкие волокна обладают многими физ. свойствами расплавленного стекла (малая плотность, модуль и показатель преломления). Охлаждение нитей происходит очень быстро, причем т-ра в центре нити и на поверхности практически одинакова. Поэтому нет условий для образования пороков, а также для улетучивания в-в с поверхности, адсорбции и действия атмосферы, т. е. для изменения хим. состава поверхности. Это обуславливает высокую прочность нитей. Ю. Шмидт

78434. Исследование строения жидкого стекла с помощью ультразвука. Матвеев М. А., Мостовая О. А., Тарасов В. В., Научн. докл. выпш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 161—163

Исследования Na- и K-жидкие стекла (ЖС) с различным кремнеземистым модулем и плотностью путем измерения скорости распространения в них ультразвука. Вычислялся коэф. адиабатич. сжимаемости по формуле Лапласа $\kappa_s = \rho^{-1} W^{-2}$, где κ_s — сжимаемость в см²/дин, W — скорость ультразвука в см/сек, ρ — плотность ЖС в г/см³. По величине κ_s делался вывод о структуре исследованных ЖС. Установлено, что структура дисиликата Na является более жесткой, чем структура дисиликата K. Чем больше кремнеземистый модуль ЖС (т. е. чем сильнее разветвлен кремнекислородный каркас силиката), тем выше жесткость структуры последнего. И. Михайлова

78435. Справочный материал по медицинским стеклам. — Материалы по обмену опытом и научн. достиж. Всес. н.-и. ин-т мед. инструментария и оборуд., 1958, № 1 (26), 7—91

78436. Замечания о нормах потребления материалов в стекольной промышленности. Лоренц, Еггинский (Bemerkungen zur Materialverbrauchsnormung in der Glasindustrie. Lorenz Ferdinand, Jeglinsky Werner), Silikattechnik, 1958, 9, № 3, 127 (нем.)

78437. Некоторые вопросы себестоимости продукции в стекольной промышленности. Певзнер П., Бухгалт. учет, 1958, № 3, 19—22

78438. Прикладная статистика в стекольной технологии. Моррисон (Applied statistics in glass technology. Morrison S. J.), J. Soc. Glass Technol., 1957, 41, № 200, T185—T219 (англ.)

Прикладная статистика в технологии стекла (С) может применяться для изучения стеклоформирующих процессов, при проектировании стеклянных оболочек вакуумных приборов, для изучения отклонений в размерах изделий, при измерении высоких значений электр. сопротивления стекломаталлич. сплавов С с металлом, при испытаниях на термостойкость, механич. прочность, при измерении фотоупругих напряжений, для определения риска разрушения изделий при их проектировании и т. д. Дано описание методов статистич. анализа в применении к технологии С. Числовые значения, получаемые при исследовании многих свойств С, могут быть достаточно хорошо выражены нормальной кривой распределения, однако это не является правилом. Установлено, что распределение значений толщины прессованных изделий, конусности стеклянных трубок и электр. сопротивления С при обнаруживании более или менее резко выраженной несимметричности, с помощью обычной кривой распределения трудно установить степень достоверности результатов, получаемых при измерении указанных свойств. Автором показано, что распределение логарифма электр. сопротивления С дает возможность гораздо более объективно оценить степень реальности результатов испытаний этого свойства и может быть рекомендовано для практич. использования без риска внесения больших ошибок. Описано применение электронной счетно-аналитич. машины для статистич. анализа отклонений в размерах и степени конусности стеклянных стержней и трубок. Приведены примеры использования графич. методов в прикладной статистике. Автор считает неправильным мнение о том, что статистич. анализ может применяться только для изучения процессов произ-ва и испытаний больших масштабов. Одной из наиболее важных особенностей прикладной статистики в стекольной технологии является то, что она обеспечивает связь между результатами лабор. экспериментов малых масштабов и производственными испытаниями больших масштабов и дает возможность объективно оценить степень риска получения ошибочной информации при небольшом числе испытаний, и правильно использовать результаты последних в производственных условиях. А. Бережной

78439. Восемнадцатая конференция по проблемам технологии стекла в Урбане. — (Eighteenth conference on glass problems at Urbana. —), Glass Ind., 1958, 39, № 1, 32—38, 62 (англ.)

5—6 декабря 1957 г. в Урбане (США) состоялась конференция по проблемам технологии стекла. Обсуждались вопросы о сырьевых материалах, методах варки стекла и контрольно-измерительных приборах для стекловаренных печей. В докладе об использовании сульфата в стекловарении было сообщено об эм-

пирит, попытке оценить количественно влияние окислительно-восстановительных факторов на процесс восстановления сульфата и скорость варки и осветления сульфатных стекол, а также определить оптимальные кол-ва сульфата в стекловой шихте. Все более широкое применение в стекловарении находит CaF_2 , произ-во которого в США в 1956 г. достигло 329 000 т, а импорт составил 485 000 т. Был сделан доклад о методах отбора проб из различных партий сырья и о ситовом анализе сырьевых материалов. Сообщено об опыте эксплуатации электрич. печи для варки тарного стекла. Печь проработала 30 месяцев, давая 30 т стекла в сутки, что соответствовало съему 1290 т/м^2 за всю кампанию печи. Варилось янтариное стекло. Содержание боя в шихте было равно 10%. Расход электроэнергии составлял 1000 кВт-ч на 1 т стекла. В настоящее время производительность таких печей повышена с 32 до 42—45 т стекломассы в сутки. Должено о работе ванн печей непрерывного действия производительностью 20—50 т стекломассы в сутки, имеющих прямой газовый обогрев и не имеющих ни регенераторов, ни рекуператоров. Сейчас работают 35 и строятся 15 новых печей, производительность которых составит 55—60 т в сутки при размерах варочной части $3 \times 12 \text{ м}$. Печи прямого обогрева отличаются экономичностью, высоким качеством стекломассы и большой гибкостью в работе, позволяющей быстро перейти от произ-ва одного вида стекла к другому. Обсуждалась работа стекловаренных печей с поперечным направлением пламени больших и малых размеров, с металл. и керамич. рекуператорами, а также обычными регенераторами. Рекомендуются строить горизонтальные регенераторы. Сообщено об опыте работы ванн печей с подковообразным направлением пламени и площадью варочной части, равной 28 м^2 и 54 м^2 . Печи работали 4 года, варившееся тарное стекло на протяжении всей кампании было однородным, лишенным мошки и пузырей. Производительность этих печей составляла $66,4\text{—}69,4 \text{ т/сутки}$, что соответствовало скорости варки $0,4\text{—}0,3 \text{ т/м}^2$ стекломассы. Расход топлива был равен: $151\text{—}185 \text{ л}$ мазута или $160\text{—}196 \text{ м}^3$ естественного газа на 1 т стекломассы. Описан пневматич. метод контроля подачи охлаждающего воздуха для обдувания верхней секции канала подогревателя. Спец. доклад был посвящен методам измерения и автоматич. контроля т-р ванн печей по произ-ву тарного стекла, имеющих целью обеспечить равномерное распределение т-ры в капле, вытекающей из фидерного питателя.

78440. Симпозиум по радиоизотопам и стеклу. Конференция Общества технологии стекла. Ноябрь 1957 г.— (Symposium on radioisotopes and glass. Meef. Soc. Glass Technol. Nov., 1957.—), J. Soc. Glass Technol., 1958, 42, № 205, 55Т—118Т (англ.)

78441. Определение напряжений глазурей путем пробы закалкой. Харкорт (Die Bestimmung der Glasurspannung durch die Abschreckprüfung. Harckort H.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1958, 33, № 5, 158—161 (нем.)

При определении термостойкости керамич. глазурей способом нагревания с последующим быстрым охлаждением глазурованного образца мерой устойчивости служит т-ра, при охлаждении от которой происходит растрескивание покрытия. Результаты испытаний зависят от скорости охлаждения, от теплопроводности охлаждающей среды. Показано влияние разных способов закалки. Растрескивание связано с напряжениями в слое глазури. Напряжения зависят от разности коэф. термич. расширения глазури и черепа и от режима охлаждения изделия после обжига. Выведена формула зависимости т-ры растрескивания от величины напряжений в слое глазури. Предложен режим

проведения испытания, при котором сводится к минимуму растрескивание вследствие набухания черепа во время испытания. На основании приведенных формул можно вычислить величину первоначальных напряжений, зная т-ру появления трещин. Образец, покрытый со всех сторон глазурью, нагревают и охлаждают в воде (не больше 1 сек.), высушивают и вновь нагревают и охлаждают до появления трещин.

78442. Глазурование керамических изделий. Хельм (Das Glasieren keramischer Ware. Helm Geotg. Glas-Email-Keromo-Technik, 1958, 9, № 4, 124—128 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор патентов по вопросам глазурования керамич. изделий.

78443. Влияние SnO_2 , Sb_2O_3 и As_2O_3 на окраску легкоплавких глазурей. Манаба, Катаока (Manabe Yukio, Kataoka Nagamasa), Osaka kotē gidzōцу сикансё кихо Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 8, № 3, 166—171 (японск.; рез. англ.)

Для установления возможности регулирования процесса окрашивания «золотого рубина» в мягких глазурах исследовалось действие добавок SnO , Sb_2O_3 и As_2O_3 на их окраску. Авторы нашли, что хлорное золото может применяться в качестве красителя лишь при добавке некоторых из указанных выше компонентов; влияние этих добавок сильно сказывается даже в мягких глазурах с большим содержанием свинца. Установлено, что мышьяк является важной добавкой, обеспечивающей хорошую окраску золотого рубина в этих глазурах.

78444. Влияние состава черепка изделий на свойства глазурей. Бирбрауэр (Beispiele der Beeinflussung der Slasur durch den Scherben. Bierbrauer Gebhard), Keram. Z., 1958, 10, № 2, 54—58, № 3, 101—104 (нем.)

Установлено влияние состава черепка изделий на следующие свойства глазурей: степень загущенности, окраску, текстуру, плавление и на склонность к образованию трещин.

78445. Пирометрические конусы для контроля обжига эмали. Шипли (Pyrometric cones for fast firing and porcelain enameling. Shipley L. E.), Ceramic Age, 1957, 70, № 5, 31—33 (англ.)

Изготовлена серия керамич. конусов (К) для контроля т-ры с №№ от 050 до 100. При нагревании по стандартному режиму со скоростью 60° в час К № 050 деформируется при 500° , К № 100 при 1000° , промежуточные номера — каждый на 10° выше, чем предыдущий. Благодаря небольшим размерам К можно помещать непосредственно в горячую эмалировочную печь. При этом их деформация будет зависеть не только от т-ры, но и от скорости нагревания. При обжиге эмалей, который проходит в течение нескольких минут, деформация К наступает при т-ре на $110\text{—}130^\circ$ выше, чем при медленном нагревании. Деформация зависит также от атмосферы печи и способа нагревания. К можно применять для контроля постоянства условий обжига в конвейерных печах, после того как будет найден оптимальный режим обжига.

78446. Заправочные средства для эмалевых шлифов. Фильхабер (Einstellmittel für Emailmassen. Vielhaber L.), Mitt. Vereins Dtsch. Emailfachleute, 1958, 6, № 5, 43—45 (нем.)

Приводятся краткие сведения о наиболее распространенных мельничных добавках, применяемых для загущения и разжижения шликеров эмалей, для повышения прочности пристаивания высушенного слоя эмали, для стабилизации окраски, для предотвращения ржавления металла под слоем эмали, для предотвращения

чения матовых покрытий, для расширения интервала обжига эмалей, для предотвращения вспенивания покрытия, для снижения поверхностного натяжения амали.

М. Серебрякова 78447. О реологии эмалевых шликеров. Петцольд Хердт (Zur Rheologie von Emailscllickern. Petzold Armin, Herdt Karlheinz), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1958, 91, № 9, 200—203 (нем.)

Консистенция, вязкость и текучесть эмалевых шликеров имеют большое значение для получения качеств покрытий. Как суспензии глины шликеры эмалей не подчиняются закону Ньютона, для них характерна некоторая величина напряжения сдвига, необходимая для того, чтобы началось истечение. Зависимость скорости истечения от напряжения сдвига не прямолинейна. Для эмалевых шликеров характерны также явления тиксотропии. Кратко описаны методы определения консистенции шликеров в производственных условиях. Эти методы не дают абс. значений вязкости, а определения вязкости шликеров при помощи вискозиметров применяются редко. Приводятся результаты измерения вязкости шликеров, полученные с помощью реовискозиметра Хёпплера. Этими результатами подтверждаются практич. наблюдения о влиянии на вязкость шликера добавок электролитов, предварительного высушивания глины, т-ры и продолжительности старения шликера.

М. Серебрякова 78448. Исследование прочности на скручивание грунтовых эмалевых покрытий. Петцольд, Бетцер (Einige Untersuchungen zur Torsionsfestigkeit von Grundemaillierungen. Petzold Armin, Betzer Helmut), Glas-Email-Keramo-Technik, 1958, 9, № 4, 116—118 (нем.; рез. англ., франц.)

Для уточнения методики и выяснения влияния различных факторов на прочность скручивания (ПС) производились определения ПС стальных образцов 200×27 мм, покрытых эмалью. С увеличением толщины слоя эмали ПС падает по гиперболич. закону. При увеличении толщины металла ПС несколько возрастает. Скорость, с которой производится скручивание образцов, принятая по американскому стандартному методу $100^\circ/\text{мин}$, по-видимому, не оказывает существенного влияния на результаты испытаний. При изменении содержания CoO в грунтовой эмали от 0,1 до 0,8% угол скручивания, который является мерой ПС, увеличился с 70 до 105° , дальнейшее увеличение содержания CoO не сказалось на ПС. Приведены значения ПС нескольких эмалей. ПС кобальтсодержащих грунтов и титановых безгрунтовых эмалей при соответствующей подготовке стали близки между собой.

М. Серебрякова 78449. Некоторые вопросы теплового обмена при эмалировании проволоки. Привезенцев В. А., Холодный С. Д., Тр. Н.-и. ин-та кабельн. пром-сти, 1958, вып. 3, 155—166

Приведены расчеты кол-ва теплоты, затрачиваемого на нагревание медной проволоки различного диаметра, покрытой органич. лаками типа винифлекс и масляной «эмали». Вычислен и определен экспериментально коэф. конвективной теплопередачи от воздуха к проволоке, рассчитана оптимальная скорость движения воздуха. Приводятся кривые распределения т-ры в печах различной конструкции. Показана роль инфракрасного обогрева для проволоки диам. 1,5 мм.

М. Серебрякова 78450. Окисление эмалировочного железа после предварительной обработки. Фасселл, Хадли (Oxidation of iron pretreated for porcelain enameling. Fussell L. E., Hadley R. L.), J. Amer. Ceram. Soc., 1958, 41, № 3, 81—88 (англ.)

Изучено влияние трех способов подготовки стали Армико: травления в 10%-ном р-ре H_2SO_4 при 70° , трав-

ления с последующей никелевой обработкой и травления с последующей обработкой в 15%-ном р-ре H_3PO_4 на скорость окисления при различных т-рах от 700 до 850° . Толщина слоя окалины определялась по микрофотографиям шлифов. Состав окалины определялся рентгенографич. и металлографич. способами. Наименьшее окисление происходит после никелевой обработки, слой Ni препятствует диффузии железа из металла к месту контакта с кислородом. Обработка в H_3PO_4 не снижает скорости окисления, но приводит к сильному коррозированию поверхности металла на границе с окалиной. Во всех случаях окисление во времени происходит по параболич. закону. Образуются все три окисла FeO , Fe_2O_4 и Fe_2O_3 , из них FeO в наибольшем кол-ве.

М. Серебрякова 78451. Физическое влияние вспомогательных флюсов, введенных в эмали для эмалирования алюминия. Кауц, Микелотти, Хаусли (Physical effects of auxiliary fluxes in aluminum enamels. Kautz Karl, Michelotti Joseph E., Housley W. Leas), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 1, 24—30 (англ.)

Исследовалось влияние добавок флюсов к эмалевым фриттам на качество обожженной эмали при различной предварительной обработке поверхности алюминия (черновой обжиг, обработка хромовой и серной к-тами, хроматом калия). Исследовалось влияние толщины эмалевого покрытия на качество эмали.

В. Клыкова 78452. Исследование эмалирования алюминия. 2. О коррозионостойкости эмалей для алюминия. Ямада, Цудзи, Нагасака (Yamada Toshio, Tuzi Yasuaki, Nagasaka Tetsu), Киндзюку хэмэн гидзюцу J. Metal Finish. Soc. Japan, 1958, 9, № 1, 11—14 (японск., рез. англ.)

Исследовалась коррозионная стойкость эмали для алюминия против кипящей H_2O , неорганич. к-ты, щелочи, органич. к-ты, сохраняя кол-во Pb и других окислов в пределах допустимой области по коэф. расширения при изменении SiO_2 от 5—45,5%. Установлено, что лучшую стойкость против кипящей H_2O имеет состав с большим содержанием SiO_2 ; эмаль, содержащая $> 35\%$ SiO_2 , оказывает стойкость против HCl (10%) и NaOH (20%). Эмаль наиболее растворима, при содержании SiO_2 до 25%. Эмаль при содержании 45% SiO_2 оказывает сопротивление CH_3COOH так же плохо, как Alumite; большую устойчивость к лимонной к-те дает эмаль, содержащая SiO_2 в кол-ве 10%. Наибольшей коррозионной стойкостью (к воде, щелочи и кислотам) обладает эмаль с содержанием SiO_2 в кол-ве 30%. Она имеет также хороший блеск и прилипание к алюминию. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 58200.

Из резюме авторов 78453. Производство эмалированных нагревателей на оборудовании фирмы Misson. Клоз (Production of glass-lined water heaters at Mission Appliance Corporation. Close Gilbert C.), Metal Prod. Manufact., 1957, 14, № 11, 57—59, 81 (англ.)

Описано произ-во металлич. баков для кипячения воды, жаровая труба, стенки корпуса, крышка и дно которых в отдельности подвергаются эмалированию (Э). Высокое качество Э обусловлено предварительной тщательной подготовкой и очисткой поверхности металла, обработкой ее р-рами соды, серной к-ты и перегретой водой в автоклаве под давлением вместо применяющейся обычно пескоструйной обработки. Влажный слой эмали, нанесенный автоматич. распылителем, имеет толщину 0,38 мм, после сушки — 0,17—0,20 мм. Сушка производится в обогреваемой газом печи, работающей при 176° , однако температурный режим подбирается так, чтобы вода во влажном слое эмали не нагревалась до т-ры кипения, что вызвало бы дефекты

Э. Слой сырой эмали шириной 12,7 мм снимается с ободка дна бака для того, чтобы обнажить металл и приварить его к корпусу бака. После обжига каждого элемента в отдельности корпус, дно, жаровая труба и крышка свариваются в одно целое, при этом в участках, примыкающих к сварным швам, эмаль плавится, образуя единую эмалевую футеровку бака. Бак заключается в кожух, причем в качестве изоляционного материала, укладываемого в пространство между стенками бака и кожуха, используются маты из стекловолокна.

78454. Влияние ионов меди на сцепление стекловидных покрытий с нержавеющей сталью. Мур, Юбанке (Influence of copper ions on adherence of vitreous coatings to stainless steel. Moore D. G., Eubanks A. G.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 10, 357—361 (англ.)

В эмаль (Э) для нержавеющей стали состава (в %): SiO_2 51,0, B_2O_3 16,1, Al_2O_3 5,7, Na_2O 15,4, K_2O 3,5, CaF_2 8,3; вводили CuO в кол-ве 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0%. Введение CuO способствовало сцеплению (С) как при подготовке поверхности стали путем травления, так и при пескоструйной обработке. Оптимальная т-ра обжига 845°, выше и ниже этой т-ры влияние добавок CuO мало сказывается на прочности С. Оптимальная продолжительность обжига Э для травленых образцов 4 мин., для образцов после пескоструйной обработки добавки CuO оказывают влияние на прочность С и при более продолжительном обжиге. Рентгеновским анализом показано, что на границе раздела Э — металл происходит восстановление ионов Cu . Однако при микроскопич. исследованиях не наблюдалась усиленная коррозия стали под слоем Э, как это имеет место при обжиге обычных кобальтовых грунтов на обычных сталях. В данном случае сцепление Э с нержавеющей сталью осуществляется, по-видимому, за счет окисного слоя на поверхности раздела Э — металл.

78455. Вспучивание силикатных расплавов и вскипания силикатных покрытий на стали. Азаров К. П., Коллоидн. ж., 1958, 20, № 1, 118—120 (рез. англ.)

Изучалось поведение смеси порошка эмали с различными добавками при нагревании до 750°. Испытаны борные и безборные грунтовые эмали и титановая эмаль для безгрунтового покрытия стали. Наибольшее вспучивание образцов наблюдалось при добавках 15% окиси железа с 2% графита к безборным эмалям. С увеличением содержания окислов железа в безборных расплавах вязкость их повышается, и газовые пузырьки вспенивают расплав. При обжиге безборных эмалей на стали наблюдается значительное кол-во прогаров и других дефектов, связанных с тем, что выход газов затруднен высокой вязкостью расплава, насыщающегося окислами железа. Высокое поверхностное натяжение и пониженная смачивающая способность безборных расплавов способствуют образованию более крупных пузырьков, чем в случае борных грунтов. Добавки поверхностно-активных веществ (FeS) уменьшают вспучивание. Титановые безгрунтовые эмали ведут себя подобно безборным грунтам. Смесь окиси железа и графита можно использовать для получения пеностекла.

78456. Пороки эмалированного чугуна. Тюрмер (Fehler an emailliertem Guß. Thürmer A.), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1958, 91, № 9, 203—204 (нем.)

Рассмотрены причины появления наиболее распространенных пороков чугунных эмалированных изделий. Трещины и отскоки эмали вызываются неграмотной конструкцией изделий, разнотолщиной отливок, резкими переходами от одной толщины металла к другой. Поры в эмалевом покрытии часто вы-

званы грубыми дефектами чугуна — трещинами, раковинами или включениями шлаков. Играет роль неравномерное распределение углерода, которое достигается предварительным отжигом чугуна. Качество отливки зависит от формовочного материала, от т-ры и скорости разлива металла. Необходима тщательная очистка поверхности, не следует применять слишком тонкую или загрязненную стальную дробь. Пузыри и поры могут быть вызваны повышенным содержанием глины или слишком тонким помолом эмалти. Полное обезжелезивание достигается только при 900° и если оно произойдет чересчур быстро, возможно вспенивание эмали, образование пор и пузырей. М. Серебрякова

78457. Сводка данных об эмали. Содержание воды и удельный вес эмалевого шликера. Фридберг (Porcelain enamel data sheet. Water content and specific gravity of porcelain enamel slips. Friedberg A. L.), Ceramic Age, 1957, 70, № 6, 29 (англ.)

Кратко охарактеризована зависимость между уд. весом шликера, кол-вом воды в нем и плотностью эмалевого покрытия. Приведена номограмма.

78458. Контроль окраски. Моррисс (Control of colour. Morriss H. A.), Ceramics, 1958, 9, № 110, 16—20 (англ.)

Краткий обзор по вопросу сырьевых материалов и методов произ-ва керамич. красок на предприятии Ferro Enamels Ltd.

78459 П. Метод и приспособление для непрерывного формования труб из стекла или материалов, поведение которых при затвердевании аналогично стеклу. Вебер (Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Herstellen von Rohren aus Glas oder Stoffen mit glasartigem Erstarrungsverhalten. Weber Hans) [Jenaer Glaswerk Schott & Gen.], Пат. ФРГ 1009364, 7.11.57

Патентуется способ непрерывного центробежного формования стеклянных труб диам. 200—1000 мм, заключающийся в том, что охлад. до т-ры выработки стекломасса из спец. камеры, имеющей газонный или электрич. обогрев, по наклонному желобу непрерывно стекает во вращающийся барабан, где под действием центробежной силы отбрасывается к его стенкам, образуя трубу, которая оттягивается дальше с помощью приспособления, вращающегося синхронно с барабаном. Последний изготовлен из стали, футерован изнутри шамотным и кварцевым огнеупором, обогревается газовыми горелками или имеет электронагрев; диаметр входного отверстия его больше диаметра выходного, что способствует более быстрому прохождению через него стекломассы под действием центробежной силы и силы тяжести. Формирование в барабане осуществляется при высоких т-рах; после выхода из барабана не затвердевшая еще труба попадает в соотнесенную и синхронно вращающуюся с ним цилиндрич. графитовую или стальную муфту, где подвергается резкому охлаждению до окончательного затвердевания. Такой режим формования исключает возможность кристаллизации стекла во время выработки. Тянульное приспособление состоит из барабана, вращающегося синхронно с первым и муфтой, и цилиндрич. втулки, имеющей самостоятельный привод. Втулка зацепляется с помощью цилиндрич. зубчатого колеса с валом, соединенным через карданный шарнир и конич. зубчатую передачу с тянульными роликами. При синхронном вращении первого барабана, муфты и втулки тянульные ролики не вращаются вокруг своей оси, причем скорость вытягивания равна нулю. Если скорость вращения втулки больше таковой барабана и муфты, то ролики получают вращение вокруг своей оси и вытягивают трубу из муфты, если

меньше — то ролики вращаются в направлении, противоположном направлению вытягивания, что бывает необходимым для введения в муфту металлич. трубы — «пряманки» при пуске машины. Способ позволяет вытягивать трубу как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении, причем в последнем случае возможно формование стеклянных труб очень больших диаметров.

А. Бережной
78460 П. Машина для формования труб методом усадки. Эйслер (Tube shrinking machine. Eisler Charles). Пат. США 2779135, 29.01.57

Патентуется способ формования стеклянных труб (СТ) с точным внутренним диаметром, заключающийся в том, что СТ устанавливается нижним концом на вращающуюся круглую подставку; внутрь СТ опускается стальная оправка цилиндрич. формы, а верхний конец СТ закрывается спец. крышкой и плотно прижимается с помощью скобы и пружины к верхней опоре, выполненной в виде горизонтально расположенного стержня, прикрепленного к подвижной вертикальной стойке. Нижняя вращающаяся опора — цилиндр имеет внизу кольцевую щель, сообщающуюся с одной стороны с пространством между оправкой и СТ, а с другой стороны, с вакуум-насосом. СТ вместе с нижней опорой приводится в равномерное вращение и прогревается по всей длине горизонтально расположенными газовыми горелками при одновременном вакуумировании пространства между оправкой и СТ, до тех пор, пока нагретая до т-ры размягчения СТ под действием внешнего давления не окажется плотно прижатой к наружной поверхности оправки и внутренний диаметр СТ не станет равным наружному диаметру оправки. Затем вся система охлаждается, при этом стальная оправка сокращается в размерах быстрее и на более значительную величину, чем СТ, что дает возможность впоследствии легко удалить последнюю свободным снятием ее с оправки.

А. Бережной
78461 П. Метод производства стеклянных изделий с высокой механической прочностью. Худ, Стуки (Method of making a glass article of high mechanical strength and article made thereby. Hood Harrison P., Stookey Stanley D.) [Corning Glass Works]. Пат. США 2779136, 29.01.57

Предлагается способ упрочнения стекла (С), заключающийся в том, что изделие, содержащее в своем составе 45—85% SiO_2 и 7—25% Na_2O или K_2O , нагревается до т-ры, лежащей выше т-ры отжига ($\eta = 10^{14.5}$ пуаз), но ниже т-ры размягчения ($\eta = 10^{10.6}$ пуаз), и затем приводится в соприкосновение с расплавленными солями Li, не разлагающимися при этой т-ре, в течение времени, достаточного для диффузии ионов Li^+ в С и замещения ими ионов Na^+ или K^+ . Если кол-во вводимого Li эквивалентно кол-ву замещаемого им Na и K, а т-ра тепловой обработки выше т-ры отжига С, то вследствие замещения и уменьшения содержания окислов щел. металлов в С коэф. термич. расширения α того участка С, в котором произошло замещение, становится меньше его первоначального значения и, следовательно, меньше α тех участков С, в которых такое замещение не имело места. Поэтому в поверхностных слоях С толщина 0,05—0,1 мм, обработанных расплавами солей Li, возмещает напряжения сжатия, что приводит к значительному увеличению прочности. Проникновение Li в С на глубину 0,1 мм достаточно для уменьшения его поверхностных трещин, в результате чего прочность также увеличивается. Обнаружено, что ионы Li^+ , диффундирующие в силикатное С, содержащее Al_2O_3 , реагировали с Al_2O_3 и SiO_2 С, образуя тонкораспределенные кристаллы β -сподумена ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$). Это приводило к дальнейшему уменьшению α тех

участков С, где происходила эта р-ция, так как сам β -сподумен имеет отрицательный α , к тому же в результате этой р-ции содержание щелочей в участках С, где она протекала, уменьшалось. С, способные образовывать β -сподумен и упрочняться, согласно предложенному методу, должны содержать 45—80% SiO_2 , 8—15% Na_2O и (или) K_2O и 7,5—25% Al_2O_3 , суммарное содержание указанных окислов должно составлять $\geq 80\%$. С, кроме того, могут содержать окислы металлов второй группы: PbO , B_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Bi_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , фториды и окрашивающие окислы V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni. Допускается содержание $\leq 2\%$ Li_2O . С, наиболее подходящие для получения максим. хим. устойчивости и максим. механич. прочности, должны содержать (в вес.%): SiO_2 55—66, Al_2O_3 10—20, ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) 10—13, TiO_2 8—12, ZrO_2 2—5 и B_2O_3 2. Установлено, что образование β -сподумена лучше происходит в присутствии минерализатора TiO_2 , которая, находясь в С в кол-ве 3—15%, способна образовывать зародышевые центры кристаллизации и приводить к различной степени опалесценции С. Рекомендуются применять органич. и неорганич. соли Li, достаточно устойчивые при т-рах обработки: нитраты, сульфаты, хлориды, бромиды, иодиды лития и др. С целью уменьшения агрессивного воздействия расплавов солей Li на поверхность С, последние следует разбавлять сульфатами Ca, Mg и др. С состава (в вес.%): SiO_2 52,5, Al_2O_3 20, Na_2O 13, Li_2O 1, TiO_2 10, B_2O_3 2, F 0,5, As_2O_3 1, погруженное в расплав солей, содержащий (в вес.%): Li_2SO_4 80, CaSO_4 9 и MgSO_4 11, при 825°, охлажденное затем на воздухе и подвергнутое впоследствии шлифовке, обнаружило $\sigma_{\text{ст}} 5273 \text{ кг/см}^2$ (упрочнение составляло 1150%). Достижение таких необычайно высоких значений прочности автор объясняет постепенным проникновением ионов Li^+ в С и отсутствием резкой границы между наиболее глубоко проникшими ионами Li^+ и β -сподуменом. Максим. замещение $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ и максим. кристаллизация β -сподумена имеют место вблизи поверхности С, в результате чего осуществляется постепенный переход от наиболее низкого α на поверхности к наиболее высокому α в нижележащих слоях С. А. Бережной
78462 П. Усовершенствование стеклоплавильных печей (Perfectionnements aux fours pour la fabrication du verre) [Aktiebolaget Surte Glasbruk]. Франц. пат. 1119374, 19.06.56

Предлагается поставить нагревательные электроды у протока между варочным и выработочным бассейнами ванной печи для обеспечения достаточно высокой т-ры стекломассы в протоке во время останова печи.

С. Иофе

78463 П. Аппарат для шлифовки стекла. Уайе, Хейзен (Apparatus for grinding glass. Hoyet Eugene, Hazen Ethmer J.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2776527, 8.01.57

Патентуется аппарат для шлифовки стекла, отличающийся тем, что каблук шлифовальника, набранный в виде отдельных секторных пластин, крепится к феррассе (Ф) шлифовальника не с помощью винтов, а посредством цементного р-ра, представляющего собой смесь равных весовых кол-в портланд-цемента или другого быстротвердеющего вяжущего и песка с соответствующим кол-вом воды. Одинаковая толщина цементного р-ра на гладкой металлич. Ф обеспечивается тем, что в р-р помещаются установочные элементы, напр. шарики одинакового диаметра, которые предотвращают выдавливание р-ра и уменьшение его толщины до затвердевания в момент, когда секторные пластины с каблуками придавливаются к Ф. При этом уменьшается до минимума возможный перекося этих пластин относительно плоской поверхности Ф и обеспечивается одинаковая сила сцепления их с р-ром.

Между секторными пластинами прокладываются разделительные металлич. полосы, повышающие прочность сцепления всех элементов с Ф. Стальная Ф толщиной 16 мм и слой цемента толщиной 4,7 мм заменяют слой дерева толщиной 50,8 мм, что позволяет увеличить толщину каблук, а следовательно, и их срок службы. Предложенный метод исключает необходимость длительной шлифовки каблук с целью устранения разнотолщинности между ними. Смена изношенных элементов производится быстро и легко отделением их от Ф отбойным пневматич. молотком без нарушения сцепления соседних элементов. Отрыв отдельных пластин или каблук от Ф легко обнаружить, благодаря чему могут быть приняты срочные меры для уменьшения брака стекла, что обычно не удается в случае крепления каблук с помощью вытвот. Цементный р-р может заливаться как на Ф в опрокинутом положении, так и на поверхность секторных пластин, собранных в виде круга; в соответствии с этим пластины или укладываются на Ф, или Ф опускается под действием собственного веса на пластины.

А. Бережной

78464 П. Предотвращение появления налета на стекле. Фуруути Сигэма [Асахи гарасу кабусики кайси]. Японск. пат. 3683; 3684, 19.05.56

Пат. 3683. Для предотвращения налетов на стекле его обрабатывают смесью нерастворимых в воде аминов жирного ряда, диаминов, триаминов, содержащих не менее C_6 или N-додецилтригетилдиаминов, октадециламина или додецилдиаминов, N-октадецилтригетилдиаминов, с керосином или машинным маслом, в пропорции 97 ч. керосина или машинного масла на 3 ч. аминов.

Пат. 3684. Отличается от предыдущего тем, что к указанной выше смеси добавляют жирные, нафтеновые или нафталиновые к-ты с содержанием углерода $C_{16}-C_{18}$.

М. Гусев

78465 П. Внутренний спай стекла с металлом. Долтон, Восс [Internal glass-to-metal seal. Dalton Robert H., Voss Raymond O.] [Corning Glass Works]. Пат. США 2770923, 20.11.56

Патентуется способ произ-ва непосредственного спая алюминиевой детали, имеющей в центре сквозное круглое отверстие, со стеклом, вставляющимся в виде круглого диска в это отверстие. Во избежание возникновения чрезмерных остаточных напряжений, стекло не должно выступать над краями алюминиевой детали, толщина последней в направлении, перпендикулярном поверхности спая, должна быть $> 1,8$ мм. Стекло состава (в %): PbO 75, Al_2O_3 11, B_2O_3 11 и SiO_2 3, имеет рабочую т-ру $560-575^\circ$ ($\eta = 10\,000$ пуаз), т. е. несколько меньшую, чем т-ра плавления алюминия, и коэф. расширения $\alpha = 84 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$. Через стекло могут пропускаться токоподводящие металлич. проводники с $\alpha = 50 \cdot 10^{-7}$, образующие со стеклом герметич. спай.

А. Бережной

78466 П. Изготовление тонких стеклянных пленок. Кавамура Рэй, Мунаката Мотосукэ [Котё пидзюунитё]. Японск. пат. 5088, 27.06.56

Берется стеклянная трубка с внутренним диам. 8 мм, с толщиной стенок 1 мм. Один конец трубки расплавляется примерно на длину 1 см, а с другого конца в трубку под давлением подается воздух. Расплавленная часть трубки раздувается в пузырь, поверхность которого достигает примерно 300 см^2 , а толщина стенок 5—20 м. После того как стекло остынет, этот стеклянный пузырь дробят и порошок просеивают через сито с размером ячеек 0,45—0,8 мм 2 . Затем стеклянный порошок в течение 30 мин. растворяют при т-ре 80° в 20%-ном р-ре NaOH или в р-ре, содержащем 15% NaOH, 5% Na_2CO_3 и 5% Na_2SiO_3 , в результате получают стеклянные пленки толщиной < 5 м.

Эту пленку тщательно промывают водой и хранят также в воде.

В. Зломанов

78467 П. Способ замасливания стеклянных волокон для образования прядей. Моррисон (Method of sizing glass fibers to form strands. Morrison Albert R.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2778764, 22.01.57

Все применяемые в настоящее время замасливатели, включая метакрилохромовый комплекс Вернера и кремнийорганич. соединения, не обеспечивают стойкости стекловолокна к истиранию. Предлагается усовершенствованный состав замасливателя, повышающего сопротивление стекловолокна истиранию. Этот замасливатель представляет собой катионную дисперсию полиамидной смолы, получаемой р-цией димеризованных или тримеризованных к-т растительных масел с полиамином, напр. этилендиамином, взятых в теоретич. соотношениях. Для получения водн. катионной дисперсии желательно, чтобы содержание твердого остатка составляло 0,5—7,5%; вместо воды можно применять спирты, напр. метанол, этанол и изопропанол, или органич. р-рители: бензол, толуол, ксилол, целлозол, этилацетат и т. п. Замасливатель можно наносить на волокна при помощи ролика или фетра в процессе образования пряди. Мельчайшие частицы полиамида проникают в промежутки между волокнами и покрывают последние по всей их длине. Пряди из стекловолокна наматываются на бобины еще влажными; затем бобины нагревают при т-ре $> 107^\circ$, но ниже т-ры разложения органич. смолы, предпочтительно при т-ре $121-177^\circ$, в течение 2—3 час. для удаления влаги и сплавления полиамида. Благодаря катионному характеру полиамидной сцепления последняя прочно связывается со стекловолокном, на поверхности которого обычно присутствуют оприцательные группы. В качестве смазывающего в-ва добавляется к полиамидной суспензии 0,2—2,0% четверных аммонийных соединений, образованных из групп жирных к-т со сравнительно длинной углеводородной цепью.

С. Иофе

78468 П. Изделия из композиции стеклянного волокна с битумом и способы их производства. Клейст, Сидуэлл, Рид (Bituminous treated glass fiber structures and methods of producing them. Kleist Dale, Sidwell William K., Reed Ralph J.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2774387, 20.11.56

Рекомендуется способ получения стекловолокнистых материалов, обработанных битумом, для произ-ва кровельных листов, обмотки труб, изготовления неабобов для оросительных систем и т. п. Сущность предлагаемого способа заключается в том, что пористая ткань спец. переплетения пропитывается расплавленным битумом; на эту композицию наносятся затем пряди из непрерывного стеклянного волокна, которые в свою очередь, покрываются слоем битума. При этом способе материалу можно придавать требуемую прочность в заданном направлении. Рекомендуется применять битумы, затвердевающие при комнатной т-ре и плавящиеся при т-рах $66-205^\circ$; для улучшения пропитки стеклоткани к битуму добавляются различные пластификаторы. Для улучшения изоляционных свойств в битум вводятся различные наполнители в кол-ве 15—30% от веса пропитывающего в-ва. Содержание битума в конечном продукте превышает 60% по весу, а содержание стеклянной ткани может составлять до 2%. Для предотвращения прилипания битумной композиции к прокатным вальцам последние изготовляются пустотелыми и через них протекает охлаждающая жидкость; липкость выходящего из-под вальцов материала устраняется напылением

хранят так-
В. Зломаков
ных волокон
(Method of
rison Al-
Pat. США

амасливате-
е Вернера
ают стойко-
ются усовер-
ывшающего
Этот замас-
дисперсно
димеризован-
ных масел
ых в теорет-
катионной
е твердого
можно при-
изопропило-
эол, толчок
маслянистая
ролика или
бчайшие ча-
стички между
й их длине,
на бобыны
т при тре-
ннч. смоли,
в течение
и полиамид-
мидной систе-
стекловолокон-
присутствуют
ающего в-во
2—2,0% чет-
ованных из
ной углерод-
С. Иофе

ного волокон
а. Клейер,
glass fiber
em. Kleist
Ralph J.)
ША 2771387

ектловолокон-
для произ-
вления желат-
ности пред-
тот пористый
расплавлен-
ся затем
на, которые
на. При этом
уюемую про-
ется приме-
ннотной т-ре
ишения про-
различные
волокнистые
полнители в
-ва. Содержит
ывает 60%
и может со-
прилипания
цам послед-
них проте-
выходящего
напылением

слюдиной пыли или другого измельченного наполнителя.

78469 П. Способ получения изоляционных плит из минеральной шерсти или стеклянного волокна (Fremgangsmåde til fremstilling af isolationsplader af mineral-eller glastaver) [Firmet H. J. Henriksen & G. Kähler]. Датск. пат. 82919, 11.06.57

Способ получения изоляционных плит из минер. шерсти (МШ) с термореактивным или термопластичным связующими и формования материала между двумя нагретыми поверхностями отличается тем, что листы формируют между двумя движущимися лентами, нагреваемыми пропускаемым через них электрич. током и проходящими через теплоизолированный туннель. Плиты толщиной 4 см с об. в. 200 кг/м³ получают, сдвигая слой стеклянной ваты или МШ толщиной 12 см между двумя стальными лентами, идущими с разрывом в 4 см между ними; вату обрезают 4% (по весу) водорастворимым фенольным клеем с т-рой отверждения 150°; при длине транспортера 10 м, скорости 1 м/мин и подаче на ленты тока 1400 А и 12,5 в т-ра в материале достигает 165°.

78470 П. Формовочная машина (Formningsmaskin) [Ivan Graeff Brenner]. Норв. пат. 88639, 21.01.57

Формовочная машина для изделий из стекловолокна (СВ), в которой волокно укладывается пневматич. способом на шаблон, состоит из вертикального цилиндрич. кожуха с горизонтальной перегородкой и с центральным отверстием в ней. СВ поступает с бобин через щель в крышке кожуха, режется под щель и падает на вращающийся конус с билами, разбрасывающими СВ; падающее СВ встречает горизонтальные потоки воздуха, всасываемого в кожух, через регулируемые отверстия в боковой его стенке и медленно падает на перфорированную форму, поставленную на вращающийся стол, который помещается в центральном отверстии перегородки, а всасывающая камера под столом соединена с камерой всасывающего вентилятора.

78471 П. Подготовка листового металла для эмалирования. Родман (Preparation of sheet metal for enameling. Rodman Clarence J.) [Alliance Ware, Inc.]. Пат. США 2774678, 18.12.56

Поверхность стали перед эмалированием обрабатывают струей мелкой металл. дробь, обладающей большей твердостью, чем сталь — напр., металл. сурьмой. Дробь подается под давлением с большой скоростью. Такая обработка особенно рекомендуется при реэмалировании изделий. Приведены схемы установки для дробеструйной обработки. М. Серебрякова

См. также: Определение Pb в свинцовых стеклах 77248

Вязущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы

Редакторы Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев

78472. Об увеличении производства строительных материалов за счет использования резервов промышленности и местных ресурсов. Лебедь И., Строит. материалы, 1958, № 5, 1—9

Рассмотрен вопрос об увеличении произ-ва строительных материалов (СМ) в связи с перспективами развития народного хозяйства и роста потребностей строительства. Указаны пути увеличения произ-ва СМ: цемента, сборных железобетонных деталей и конструкций, нерудных материалов, стеновых и кровельных материалов, гипсовых изделий, известки.

78473. Симпозиум по производству и использованию строительной известки в Индии. 16—18 марта 1958 г.—

(Symposium on manufacture and use of building lime in India. Rewa March 16-th—18-th, 1958.—), Indian Constr. News, 1958, 7, № 3, 44—144 (англ.)

78474. Цементная и известковая промышленность в 1957 г. Юнттила (Sementti- ja kalkkiteollisuus vuonna 1957. Junttila A.), Tekn. kem. aikakauslehti, 1958, 15, № 6, 155 (финск.; рез. англ.)

Сообщается, что добыча известняка в 1957 г. была такой же как в 1956 г. и составляла 2,3 млн. т. Выпуск цемента составлял 945 тыс. т. Произ-во известки-кипелки понизилось по сравнению с 1957 г., произ-во гашеной известки значительно возросло. Кол-во цемента, реализованного на внутреннем рынке понизилось на 3%.

78475. Сушка порошкообразных материалов во взвешенном состоянии. Брандт (Application of the fluidized solids process to drying. Brandt M. W.), Mines Mag., 1958, 48, № 2, 19—22 (англ.)

Взвешенные в потоке газов или воздуха твердые частицы обладают большой поверхностью, что облегчает теплообмен между ними и теплоносителем. На этом принципе основан сконструированный фирмой Дорр-Оливер вертикальный аппарат для сушки порошкообразных материалов (угля, известняка, доменного шлака и др.) во взвешенном состоянии. Аппарат разделен на 2 камеры горизонтальной плитой с отверстиями, которые расположены так, чтобы обеспечить распределение горячих газов по всему сечению верхней камеры аппарата. Горячий воздух подается из подтопка через нижнюю камеру и отверстия в разделительной плите. Материал затружается в верхнюю камеру в тонкодисперсном состоянии и образует слой, через который проходят горячие газы, уносящие с собой влагу и мелкие частицы. Выделение этих частиц из газов происходит в системе последовательно расположенных циклонов и рукавных фильтров. Регулирование подачи горячих газов, разделения материала по фракциям и выгрузки его из системы производится автоматически.

78476. Новый быстрый метод определения безводной окиси магния в доломитовой гидратной извести. Тратнер (A new and rapid method for determining unhydrated magnesia in dolomitic lime hydrates. Trattner Emil), ASTM Bull., 1957, № 225, 53—57 (англ.)

Метод основан на гидратации свободной MgO паром высокого давления в автоклаве. Поскольку CaO в процессе гашения известки полностью гидратируется, то дополнительное кол-во присоединенной H₂O при обработке известки паром может произойти только за счет MgO. Определяя это дополнительное кол-во H₂O, можно легко рассчитать кол-во свободной MgO. Для определения дополнительного кол-ва H₂O известку до и после гашения сушат до постоянного веса. Проведенные опыты показали, что стандартный и предлагаемый методы дают одинаковые результаты.

78477. К идентификации гидросиликатов в известково-песчаных кирпичах. Петрович (Príspevek k identifikácii hydrosilikátov vo vápnopieskových tehách. Petrovič Ján), Chem. zvesti, 1958, 12, № 1, 54—59 (словацк.; рез. русск., нем.)

Установлено наличие в известково-песчаных кирпичах гидросиликатов Ca с отношением CaO:SiO₂ = 0,1; 0,2 и 0,3. Рентгеновские дифракционные линии указывают на присутствие синтетич. тоберморита, который, по-видимому, нужно считать цементующим материалом в известково-песчаных кирпичах.

78478. Использование отходов при добыче камня-ракушечника. Яблонский Г., Строит. материалы, 1958, № 6, 25

78479. Новый строительный материал-силикальцит. Броновицкая Н. С., Тяж. пром-сть Подмосковья (Моск. обл. совнархоз), 1958, № 2, 28—31

Сообщается, что для изготовления силикальцита можно использовать горный и речной песок. Пески с содержанием SiO_2 65% позволяют изготавливать высококачественный силикальцитный материал. Приведена технологич. схема и описание технологич. процесса.

М. Степанова

78480. Производство крупных силикатных блоков в ГДР. Хейслер, Франке (Die Herstellung von Kaiksandgroßblöcken in der Deutschen Demokratischen Republik. Häusler Horst, Franke Gerhard), Bauplanung-Bautechnik, 1958, 12, № 4, 143—149 (нем.)

Изложение результатов лабор. и эксперим. работ по изготовлению опытной партии крупных сплошных силикатных блоков, объемом $0,33 \text{ м}^3$, выполненных на з-де силикатного кирпича в Нидерлеме. Предложена оптимальная кривая просеивания песка с преимущественным содержанием фракций $0,1-1 \text{ мм}$. Зерновой состав песка должен корректироваться добавлением молотого кирпича, золы-уноса, глины или крупнозернистого песка. Содержание извести в смеси должно составлять 4—5% и воды 5%. Т-ре известково-песчаной смеси в момент формования должна быть 40° ; при более низкой т-ре необходим подогрев массы шаром и т. п. Вибрирование, после предварительного уплотнения массы наружными вибраторами, должно производиться на виброплощадках, желательнее двухчастотных (2900 и 8600 кэл/мин), в течение 45 сек., при пневмопригрузе порядка $0,2-0,3 \text{ кг/см}^2$. По окончании вибрирования производится съем бортовосастки и блоки карбонизируются в среде воздуха с содержанием $\sim 5\% \text{ CO}_2$. Режим автоклавной обработки тот же, что и при произ-ве силикатного кирпича. Кубиковая прочность бетона должна быть порядка 75 кг/см^2 .

Г. Копелянский

78481. Современный завод гипсовых изделий. Мештер (Flintkote builds modern plant in fight for piece of gypsum market. Meschter Elwood), Rock Prod., 1958, 61, № 4, 66—71, 122 (англ.)

Новый з-д по произ-ву гипсовой штукатурки и других изделий в Зап. Техасе (США) оборудован новейшей техникой. Для измельчения сырья установлены 2 роторные мельницы с сепараторами и с одновременной сушкой. Варочные котлы работают на газовом топливе. На з-де широко применяется автоматич. дозирование материалов. Машина для изготовления штукатурки оборудована автоматич. контрольными устройствами, регулирующими работу вращающегося ножа, скорость хода машины и другие параметры ее.

Б. Левман

78482. Изучение гипса, полученного в качестве побочного продукта при производстве солей. Наган, Нихон сию гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci. Japan, 1955, 9, № 6, 5—8 (японск.)

78483. Деятельность научно-исследовательского института цементной промышленности в Дюссельдорфе. Кейль (L'activité de l'Institut de recherches de l'industrie du ciment de Düsseldorf. Keil Fr.), Rev. mater. constr. et trav. publics, 1957, № 503—504, 42—46. Discuss., 46 (франц.)

Ин-т имеет отделы химии и минералогии, оборудования и технологии бетона. Отмечены следующие работы, проводимые ин-том: разработка ускоренных методов анализа цемента, изучение влияния содержания MgO в клинкере и процесса измельчения клинкера.

И. Смирнова

78484. Цементный завод в Уттар Прадеш, Индия. Свифт (Uttar Pradesh cement works, India,

Swift H.), Cement and Lime Manufact. 1958, 31, № 2, 19—23 (англ.)

З-д работает по мокрому способу. Помол сырья производится в замкнутом цикле с речным классификатором. Шлам с 85—90% воды подается в стегутель, где влажность его снижается до 36%. Избыток воды возвращается в производственный процесс и поступает в сырьевые мельницы. З-д оборудован двумя вращающимися печами $4,2/3,5/3,0 \times 90 \text{ м}$ с откатными головками и воздушным уплотнением. Охлаждение клинкера производится в наклонном колосниковом холодильнике. Для улавливания пыли из отходящих печных газов установлены циклоны. Уловленная пыль возвращается в печь вместе с шламом. Печи работают на пылеугольном топливе, подаваемом из индивидуальных угольных мельниц для одновременной сушки и помола.

78485. Цементный завод в Джеббель-ус-Сарадж (Афганистан). Свобода (Cementownia w Djebbel-us-Saraj (Afghanistan). Svoboda Karol), Cement. Warpo. Gips, 1958, 14, № 3, 66—69 (польск.)

78486. Совещание по применению активизированных вяжущих, растворов и бетона в строительстве. Файнгольд Г., Строит. материалы, 1958, № 6, 7

78487. Стойкость минералов портланд-цемента в воде, в растворах серной кислоты и едкого натра. Моцанский Н. А., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 3, 333—338

Исследовалась стойкость минералов C_3S , C_2S , C_3A и C_4AF в воде (I), в р-рах H_2SO_4 (II) и NaOH (III). Выдерживание образцов в I привело к их упрочнению, за исключением C_3A , которые внешне повреждены не были, но имели очень маленькую прочность. Воздействие II привело к разрушению образцов из C_3A , тогда как образцы из C_3S и C_2S имели некоторую прочность. Их поверхность была покрыта слоем прочного гипса. В р-ре III резко падала прочность образцов из C_3A и C_4AF , а образцы из C_2S и C_3S хорошо сохранили форму, увеличили прочность. Время хранения в р-ре III — 1 и 2 месяца. Предполагается, что при более длительной выдержке прочность образцов из C_3S и C_2S также начнет падать.

Б. Варшав

78488. К вопросу о специализации и стандартизации тампонажных цементов. Зильберман К. Н., Тр. Гос. Всес. ин-та по проектир. и научно-исслед. работам в цемент. пром-сти, 1958, вып. 20, 15—30

Рассматриваются свойства тампонажных цементов (ТЦ), особенности их технологии и задачи в области специализации и стандартизации. ТЦ для «холодных» скважин (т-ра до 40°) рекомендуется получать из клинкера с малым содержанием алюминатов кальция (до 5%) при грубом его помоле (остаток на сите № 0085 — 34,5%). Это позволяет уменьшить В/Ц теста для тампонирующего с 0,40 до 0,27—0,3. Указывается на необходимость организации произ-ва ТЦ для сверхглубоких скважин, характеризующихся повышенной т-рой в забое ($150-200^\circ$) и высоким гидростатич. давл. (600—700 атм), а также волокнистости и утяжеленности ТЦ. ТЦ для «горячих» сверхглубоких скважин должен изготавливаться из безалюминатных клинкеров с применением добавок замедлителей схватывания. Предлагается пересмотреть действующий стандарт на ТЦ для «холодных» скважин и заменить в нем постоянное В/Ц (0,5) подобранным кол-вом воды, отвечающим нормальной текучести цементной пасты.

Г. Копелянский

78489. Влияние магниевых вод на процесс твердения глинист-портланд-цемента. Ташпулатов Ю. Т., Колонтаров И. Х., Маркова Л. Ф., УзССР Фанлар Акад. докладари, Докл. АН УзССР, 1958, № 2, 27—30 (рез. узб.)

Исследовалась стойкость глинист-портланд-цемент

(ГПЦ) с добавкой 20 и 30% глиниста против магнелийных вод (МВ). ГПЦ разрушается в МВ, однако медленнее, чем чистый портланд-цемент. При концентрации ионов Mg^{2+} порядка 730 мг/л ГПЦ имеет достаточную солейность, однако при повышении концентрации ионов Mg^{2+} до 2870 мг/л они становятся нестойкими. Это объясняется накоплением больших кол-в гипса, что характерно для магнезиальной агрессии. Б. Варшал 78490. Кинетика образования клинкера магнезиального портланд-цемента. Будников П. П., Воробьев Х. С. (Кинетика утворення клінкеру магнезіального портланд-цементу. Будников П. П., Воробйов Х. С.), Доповіді АН УРСР, 1958, № 3, 292—294 (укр.; рез. русск., англ.)

Установлено положительное влияние пониженных температур обжига (1250—1350°) на свойства высокомагнезиальных портланд-цементов (содержащих до 15,5% MgO) вследствие мелкозернистой кристаллизации периклаза и частичного его связывания в инертные соединения. Изучена скорость образования клинкеров в зависимости от температуры обжига. Исследования показали, что полного усвоения CaO в клинкерах с $KH = 0,86—0,87$ и содержанием 10—15,5% MgO можно достигнуть обжигом при 1300° с выдержкой в течение 5—10 мин. или обжигом при 1400° с выдержкой в течение 3—5 мин. Лучшее формирование магнезиального клинкера по сравнению с клинкером обычного портланд-цемента можно объяснить присутствием значительного кол-ва окиси Mg и алюмоферритов Ca .

Резюме авторов

78491. Применение гажецементов в строительстве. Верадзе Г. А., Момцелидзе М. А., Сакартвелос политехникури институту. Шромеби, Тр. Груз. политехн. ин-та, 1958, № 1 (58), 74—82 (рез. груз.)

Приведены результаты опытов по использованию гажецементов в строительных работах и бетонах. В качестве исходных материалов были взяты цементный клинкер Каспского завода и гажка, обожженная полукустарным способом. Приведены хим. и минералогич. составы и физ.-хим. свойства. Для определения оптимального состава гажецементов было составлено 5 смесей. Для каждой смеси были проделаны стандартные испытания на прочность при жесткой консистенции состава 1:3 (гажецемент: вольский песок) по весу. Установлено, что оптимальным составом для гажецементов является смесь (клинкер 100% + гажка 25%) марки 220. Изучены свойства строительных растворов и бетонов на гажецементе. Установлено, что растворы на гажецементе могут быть рекомендованы для каменной кладки и штукатурки как в сухих, так и в сырых местах. Оптимальный режим пропарки гажецементов 18 час. при температуре 90°. Прочность пропаренных гажецементных образцов нарастает с течением времени. М. Степанова 78492. О влиянии активных минеральных добавок на прочность быстротвердеющих цементов, подвергавшихся пропариванию. Юнг В. Н., Бутт Ю. М., Барбакадзе Е. О., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 15—24

Исследовалось влияние гранулированного доменного шлака Криворожского металлургия, завода и брянского трепела на прочность цементов различного минералогич. состава и тонкости помола при твердении их в пропарочной камере. Цементы готовились на основе клинкеров заводов «Пролетарий», «Комсомолец» и Воскресенского путем размала их до уд. поверхности 2800—3100 cm^2/g (обычная тонкость помола) и 4400—5000 cm^2/g (тонкий помол) с добавлением полуводн. гипса. Водотепловая обработка образцов-кубиков размером 3 × 3 × 3 см, приготовленных из раствора 1:3 пластичной консистенции, производилась в пропарочной камере с автоматич. регулированием температуры по режиму: предварительная выдержка образцов перед про-

париванием 3 часа, подъем температуры в камере до максим. (80°) — 2 часа, выдержка при 80° — 8 час., спуск температуры — 2 часа. В цементы обычной тонкости помола вводилось 5, 10, 50 и 70% молотого шлака, имеющего уд. поверхность 2600 cm^2/g и 5700 cm^2/g при приготовлении цементов тонкого помола. Установлено, что добавка шлака в условиях твердения при обычных температурах приводит к значительному снижению прочности цементов обеих тонкостей помола в суточном возрасте. При дальнейшем твердении происходит значительный рост прочности шлакопортланд-цементов, особенно при тонком помоле. Пропаривание образцов из цементов с добавкой шлака при обеих тонкостях помола позволяет получить в суточном возрасте прочность, составляющую соответственно для заводов «Комсомолец», «Пролетарий», Воскресенского 50—70; 65—95 и 50—56% от 28-суточной прочности контрольных образцов, твердевших при обычных температурах. При дальнейшем твердении на воздухе пропаренных образцов прочность их увеличивается. Добавка шлака оказалась наиболее эффективной при твердении в обычных температурных условиях для цементов с повышенным содержанием CaO . Оптимальные по прочности результаты получены для цемента завода «Пролетарий» с добавкой до 70% шлака, особенно при тонком помоле. Те же три цемента исследовались с добавкой 5, 10 и 30% трепела, имеющего уд. поверхность 8700 cm^2/g . Приведенные данные показывают, что пропаривание образцов на цементах заводов «Комсомолец», «Пролетарий» и Воскресенского с добавкой тонкого молотого трепела позволяет получить прочность, составляющую в суточном возрасте 52—87; 50—119; 45—75%, а в 28-суточном — 68—108; 70—125; 65—97% от прочности контрольных образцов, твердевших при обычных температурах в продолжение 28 суток. Эксперим. данные показывают, что тонкомолотые до уд. поверхности 4500—5000 cm^2/g цементы, содержащие в своем составе до 50% шлака и до 30% трепела, в условиях пропаривания быстро твердеют.

В. Горшков

78493. Влияние глины на некоторые технические свойства цементных суспензий, паст и растворов. Молдован (Influența argilei asupra unor proprietăți tehnice ale suspensiilor, pastelor, și mortarelor de ciment. Moldovan Vasile), Bul. Inst. politehn. București, 1957, 19, № 1-2, 141—150 (рум.; рез. русск., франц.)

Установлено, что глинистые добавки уменьшают стабильность цементной суспензии, увеличивают объем осадка и ускоряют схватывание цементов. Отмечается, что глинистые добавки отрицательно влияют на свойства цементных растворов, если они вводятся в виде тонких пленок на поверхности песка, и положительное их влияние, если глина смешивается с цементом.

Из резюме автора

78494. О влиянии активных и инертных добавок на свойства цементного теста, и о влиянии качества затвердевшего цементного теста на технические свойства бетона. Стеопое (Despre influența adausurilor active și inerte asupra proprietăților pastelor de ciment și despre influența calității pastei întărite asupra proprietăților tehnice ale betoanelor. Steopoe Alexandru), Bul. Inst. politehn. București, 1957, 19, № 1-2, 109—114 (рум.; рез. русск., нем.)

Обзор. Библ. 11 назв.

78495. Влияние сахарозы на свойства цементного теста и растворов. Вайкум (Acțiunea zaharozei asupra proprietăților pastelor și suspensiilor de ciment. Vaicum Lidia), Bul. Inst. politehn. București, 1957, 19, № 1-2, 151—159 (рум.; рез. русск., франц.)

Изучалось влияние сахарозы, добавляемой к воде затворения, на схватывание цемента, объем осадка и кол-во свободной CaO . Отмечается, что незначитель-

ные кол-ва сахаразы увеличивают время схватывания, большие кол-ва резко его уменьшают. Кол-во свободной СаО увеличивается с увеличением содержания сахаразы.

Из резюме автора
78496. Стандартные испытания, испытания в малых образцах, ускоренные испытания. Кейль, Маттьё (Normenprüfung, Kleinprüfung, Schnellprüfung, Keil F., Mathieu H.), Zement-Kalk-Gips, 1958, 11, № 3, 81—86 (нем.; рез. англ., франц.)

Испытания цемента (Ц) в пластичных образцах, согласно DIN 1164, хорошо согласуются с прочностью бетонов. Недостатками стандартного метода являются: большое водосодержание р-ра и, в связи с этим, склонность р-ра к расслаиванию. Эти недостатки могут быть устранены при ограничении В/Ц величиной 0,5, использованием трехфракционного песка и применении механич. уплотнения образцов. Недостатком ускоренных способов испытаний Ц, в основу которых положена тепловая обработка образцов, является неодинаковая чувствительность различных Ц к прогреву. Предлагается испытание Ц в прессованных цилиндриках площадью 1 см^2 и высотой 1 см , изготовленных из цементного теста при В/Ц = 0,18 и испытываемых через 6, а иногда через 3 часа водн. хранения. Их прочность в возрасте 3—48 час. хорошо согласуется с результатами стандартных испытаний в возрасте 1 и 28 суток.

Е. Штейн

78497. О производстве специальных цемента для массивных сооружений. Фигуш (Podmienky výroby špeciálnych cementov pre masívne stavby. Figaš William), Chem. zvesti, 1958, 12, № 4, 221—230 (словацк.; рез. русск., нем.)

Сообщается о результатах работ, проведенных с целью получения однокомпонентного цемента, обладающего малым тепловыделением, постоянством объема и стойкостью по отношению к агрессивным средам. Доказана возможность использования местного сырья для изготовления таких цемента. Полученные цементы отвечают требованиям стандарта на гидравлич. цементы.

Из резюме автора

78498. Следует ли применять цемент марки «150» для наружной штукатурки? Котличка, Шпанер (Czy cement marki «150» należy stosować do tynków zewnętrznych? Kotlicka Renata, Szpanier Krystyna), Mater. budowl., 1958, 13, № 3, 83—85 (польск.)

Изучалось влияние минер. красителей (МК) на поведение наружной штукатурки из цемента марок «150» и «250» при составе р-ра 1:1:6. Результаты испытаний прочности на сжатие, водопроницаемости, морозостойкости и усадки показали, что свойства штукатурки на цементе марки «150» при применении различных МК значительно ухудшаются. Делается вывод о необходимости применять для облицовочных работ с окраской цемент марки «250».

Б. Левман

78499. О реакционной способности доменного шлака. Цумура, Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 96—99 (японск.)

78500. Свойства шлакового цемента с высоким содержанием шлака. Мори (Mori Tohru), Кэнтику гидзюцу, Build. Engng, 1958, № 80, 28—35, 27 (японск.; рез. англ.)

Отмечаются следующие качества шлакового цемента: повышенная хим. стойкость по сравнению с портландцементом, низкая экзотермия, нарастание прочности в течение длительного периода твердения, высокая термостойкость, низкие водопоглощение и водопроницаемость.

Из резюме автора

78501. Производство и применение в строительстве пористых шлаков, получаемых на машинах ЮЖНИЙ-2. Целуйко М. К., Тамарин М. Д.,

Кечеджи И. И., Вестн. Акад. стр-ва и архитект. УССР, 1958, № 1, 64—69

78502. Расположение опорных роликов определяет режим работы вращающейся печи. Уайт (Tire-roller placement determines rotary kiln performance. Wight H. H.), Rock. Prod., 1958, 61, № 2, 120, 123, 126, 131, 176 (англ.)

На производственной печи $3,4 \times 132 \text{ м}$ проводились исследования по вопросу о влиянии расположения опорных роликов на ход печи. Описываются различные случаи отклонения печи от нормального режима работы в связи с положением опорных роликов относительно оси корпуса. Характеризуется значение смазки роликов. Даются рекомендации для проектировщиков.

Б. Левман

78503. Тепловой баланс цементно- и известеобжигательной печи, работающей на метане, основанный на анализах отходящих газов. Попеску (Calculul termotehnice privind cuptoarele de clincher și var, care funcționează cu gaz metan, bazate pe analiza gazelor de evacuare. Popescu C.), Rev. constructorilor și mater. constr., 1958, 10, № 3, 176—182 (рум.; рез. нем., франц., англ.)

78504. Реконструкция вращающихся цементных печей на Волховском алюминиевом заводе. Починков В. П., Малесяев А. Д., Сотников А. Г., Цемент, 1958, № 2, 27—30

78505. Схема топливподготовки для вращающихся печей, работающих на мазуте. Савельев А. С., Кальницкая А. М., Научн. сообщ. Гос. Всес. н.-и. ин-т цемента, пром.-сти, 1958, 2(33), 41—45

78506. Теплотехническое сравнение трубчатых и колосниковых холодильников цементных печей. Вебер (Wärmewirtschaftlicher Vergleich von Rohr- und Rostkühlern hinter Zementdrehöfen. Weber P.), Zement-Kalk-Gips, 1958, 11, № 3, 94—100 (нем.; рез. англ., франц.)

Колосниковые холодильники (КХ) вращающихся печей (ВП), работающих по мокрому и сухому способам, имеют большое распространение в США и Европе. Их технологич. преимуществом, по сравнению с трубчатыми холодильниками (ТХ), является более быстрое охлаждение клинкера. Рекуперация (Р) тепла при охлаждении клинкера увеличивается с повышением кол-ва вторичного воздуха и его т-ры. Кол-во же вторичного воздуха увеличивается с повышением расхода тепла во ВП, увеличением избытка воздуха и уменьшением доли первичного воздуха, мало используемого для Р. Теплотехнич. обследованием 5 КХ и 6 ТХ, установленных за ВП, работающими по мокрому способу, показано, что при ВП с большим расходом тепла кол-во отводимого воздуха при КХ невелико или его нет вообще, так как ВП расходуют много воздуха для горения топлива. Поскольку КХ лучше изолированы, чем ТХ, то общий расход тепла при КХ меньше, чем при ТХ. Лишь при очень неоднородном и крупном клинкере при КХ требуется больше воздуха для охлаждения, чем при ТХ. При сопоставлении холодильников, установленных за ВП, работающими по мокрому способу, показано, что при обычно имеющемся месте расходе тепла порядка 800 ккал/кг клинкера, обе конструкции Х обеспечивают оптимальную (с точки зрения стойкости головки ВП) т-ру вторичного воздуха ($850—900^\circ$) и одинаковую степень Р тепла. Поскольку при КХ может быть достигнута меньшая т-ра клинкера на выходе из холодильника, а отводимый воздух может быть использован, то при современных ВП предпочитают КХ. Для обеспечения возможно большей Р отходящего тепла клинкер должен поступать в холодильник более холодным или же головка ВП ее уплотнение должны быть приспособлены для более высокой т-ры вторичного воздуха (порядка 1000°).

Повышение т-ры вторичного воздуха может быть достигнуто путем увеличения теплопередающей поверхности и при очень низком расходе тепла во ВП.

Е. Штейн

78507. Многокамерная стержневая вибромельница для помола местных вяжущих. Чернов В., Строит. материалы, 1958, № 6, 19—21

78508. Материалы для приготовления бетона. Синосава (Shinosawa Kazuhisa), Кэнтику гидзюку, Build. Engng, 1958, № 80, 36—38, 27 (японск.; рез. англ.)

Приведены результаты испытаний механич. прочности цемента и гранулометрич. состава заполнителей. Марочная прочность цемента колеблется в пределах 350—370. Отмечается, что качество заполнителя в Японии за последнее время заметно понизилось.

Из резюме автора

78509. Японский стандарт на летучую золу. Кунита (Kunieda Akira), Кэнтику гидзюку, Build. Engng, 1958, № 80, 47—52, 27 (японск.; рез. англ.)
Отмечается, что требования к летучей золе, используемой в качестве добавки к бетонам, в последние годы заметно возросли. Годовой выход летучей золы увеличился с 200 000 т в 1954 г. до 294 000 т в 1957 г. Для приготовления бетонов используется зола только высокого качества.

Из резюме автора

78510. Вспученный перлит. Киёхара (Kiyohara Soen), Кэнтику гидзюку, Build. Engng, 1958, № 79, 47—49 (японск.; рез. англ.)

Отмечается, что Япония обладает обширными запасами перлита. При быстром нагревании перлит расширяется, об. вес доходит до 0,04—0,20. Вспученный перлит обладает исключительными огнестойкими и теплоизолирующими свойствами и используется в качестве легкого заполнителя для бетона. Описаны свойства перлита и способ его произ-ва. Из резюме автора

78511. Добавки при изготовлении бетона. Олсон (Zusatzmittel für Betonherzeugnisse. Olson Gilbert E.), Betonstein-Ztg, 1958, 24, № 3, 136. Diskuss., 136—137 (нем.)

Предлагается следующая классификация добавок: воздуходудерживающие (природные смолы, масла, сульфонированные мыла и масла и пр.); расширяющие (цинковый и алюминиевый порошок и некоторые карбиды); натуральные вяжущие (натуральный цемент, гидравлич. известь, быстроохлажденные водой шлаки); пущолановые добавки; ускорители схватывания (хлористый кальций, некоторые растворимые карбонаты, глиноземистый цемент и некоторые комплексные органич. соединения); замедлители схватывания (большое кол-во комплексных органич. соединений, напр., сульфонированные лигнинны); водоотталкивающие (масла и соединения жирных к-т); разжижающие (тонкоизмельченные в-ва, часто пущоланич. происхождения), специальные (напр., для повышения износостойкости). Указывается на применение в ряде стран добавки тонкоизмельченного гидратированного цемента, зерна которого являются центрами кристаллизации и ускоряют твердение.

Г. Копелянский

78512. Взаимодействие заполнителей в бетоне со щелочью. Босхарт (Alkali-Reaktionen des Zuschlags im Beton. Bosschart R. A. J.), Zement-Kalk-Gips, 1958, 11, № 3, 100—108 (нем.; рез. англ., франц.)

Налагаются результаты исследования р-ции между щелочами, содержащимися в цементе, и включениями аморфного SiO_2 (опала, халцедона, тридимита, кристобалита и т. д.) в зернах крупного заполнителя. Появление трещин в бетоне является следствием процесса расширения, а не усадки бетона. Подробно освещены условия, при которых р-ция взаимодействия щелочи с аморфным SiO_2 приводит к образованию трещин. Величина расширения не пропорциональна содержанию

аморфного SiO_2 ; имеется определенный максимум (напр., для опала 2,5—5%), превышение которого является безвредным. Для обезвреживания включений кремнезема рекомендуется введение в бетонные смеси тонкоразмолотого активного SiO_2 . Малоинтенсивная р-ция полезна, так как развивающееся расширение компенсирует контракцию цемента.

Е. Штейн

78513. Линейные изменения и напряжения в бетоне вследствие контракции твердеющего цемента и усадки. Вальц (Über Längenänderungen und Spannungen durch Schrumpfe und Schwinden des Betons. Walz K.), Betonstein-Ztg, 1958, 24, № 3, 118—121. Diskuss., 121—122 (нем.)

При значительной величине контракции твердеющего цемента может произойти разрыхление структуры бетона (Б). При усадке (У) Б возникают вынужденные напряжения (Н); если их величина превосходит прочность Б на растяжение, то наблюдается появление трещин. Трещинообразование часто имеет место при высыхании Б, когда оно обусловливается различной величиной У высушенной периферийной зоны и влажного ядра. Столь же вредные растягивающие Н возникают в результате противодействия усадке цементного камня зерен крупного заполнителя. Величина этих собственных и структурных Н зависит от многих, еще недостаточно изученных, факторов. Изгибающие и растягивающие Н, возникающие в Б, значительно понижают несущую способность деталей. Поэтому результаты испытаний деталей на изгиб сравнимы лишь при одинаковой влажности по их сечению. Поскольку высушивание деталей практически трудно осуществить, то рекомендуется проводить их испытания во влажном состоянии. По величине уд. У невозможно судить ни о величине собственных Н, возникающих вследствие У в Б, ни о возможной опасности трещинообразования при высушивании. Еще сложнее судить о влиянии зерен крупных заполнителей, поскольку они могут характеризоваться весьма различными величинами У и набухания. Для предотвращения развития значительных собственных Н необходимо сизематич. увлажнение Б. Быстрое высушивание изделий происходит в тех случаях, когда точка росы воздуха меньше т-ры отвердевшего Б, что обычно и имеет место. Целесообразно увлажнение изделий в камерах по окончании пропаривания.

Г. Копелянский

78514. К вопросу о физической природе ползучести бетона. Николаев В. Л., Тр. Моск. ин-та инж. ж.-д. трансп., 1958, вып. 101, 260—269

Рассматриваются две теории, объясняющие природу ползучести бетона (Б). Первая, французского инженера Фрейсиэ, рассматривает Б как псевдотвердое тело, состоящее из скелета и пор, представляющих собой систему микрокапилляров. При этом ползучесть Б объясняется лишь капиллярными явлениями. Однако эксперим. данные не подтверждают этой теории. По второй теории, разработанной профессором А. Е. Шейкиным, ползучесть Б обусловлена главным образом наличием в цементном камне структурной вязкой гелевой составляющей, пронизанной кристаллич. сростком. В статье приведены результаты эксперим. изучения ползучести Б методом так называемых реологич. моделей. Исследованная модель состояла из смеси гипса, исполняющего роль цементного сростка, и парафина, заменяющего гелевую составляющую цементного камня. Целью исследования являлось установление характера кривых ползучести и изучение влияния скорости загрузки на прочность и деформативные свойства упруго-вязко-пластич. тела. Всего было испытано 80 призм-образцов при различных условиях и меняющихся отношениях и качествах их составных элементов. В результате исследований установлено, что совместная работа элементов в модели значительно

повышает ее общую прочность, по сравнению с суммарной прочностью ее отдельных элементов. Подтверждены основные положения гипотезы о гелевой составляющей, цементного камня. Б следует рассматривать как упруго-вязко-пластич. тело, в котором имеются пластич. деформации как зависящие, так и независимые от времени, а следовательно, и от скорости приложения нагрузки.

Е. Дунаевский
78515. Дальнейшее развитие определений технических свойств бетона. Вальц (Weiterentwicklung der betontechnischen Bestimmungen. Walz K.), Bauingenieur, 1958, 33, № 1, 10—14 (нем.)

Указывается на необходимость уточнения требований к качеству заполнителей и составу бетонной смеси при изготовлении конструкций из спец. бетонов.

М. Маянц
78516. Огнеупорный бетон (из новых исследований, проведенных в Советском Союзе). Харада, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1955, № 105, 24—27 (японск.)

78517. К вопросу об использовании бетона, твердеющего на морозе. Славин В. А., Трансп. стр-во, 1958, № 2, 13—17

Описан опыт применения строительными организациями Минтрансстроя бетона (Б), твердеющего на морозе. На основании эксперим. данных показано, что т-ра Б через 15—20 дней после укладки относительно стабилизируется и мало изменяется от колебания т-ры наружного воздуха. Отмечается необходимость подогрева песка, песчано-гравийной смеси и крупного заполнителя горячей водой, а также применения горячей воды для растворения хлористого натрия. Указанные мероприятия приводят к повышению т-ры Б, ускоряют его твердение, позволяют уменьшать добавку хлористых солей. Положительным фактором является также укрытие Б, уменьшающее вымораживание и испарение влаги. При укладке бетонной смеси с т-рой $\sim 0^\circ$ в солевой добавке должен преобладать хлористый натрий, а при т-ре ниже -15° — хлористый калий.

Б. Варшал
78518. Влияние поцолита на бетон с добавкой летучей золы. Мидзуно Такааки, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1957, № 130, 21—22 (японск.)

Влияние поцолита изучалось на бетоне состава (в кг): цемент 300, зола 250, поцолит 200. Отмечается, что поцолит повышает удобообрабатываемость и прочность в ранние сроки твердения.

М. Гусев
78519. О реологических свойствах бетона. Бабушка (O rheologických vlastnostech betonu. Babuška Ivo), Stavebn. časop., 1958, 6, № 1, 28—42 (чешск.; рез. русск., нем.)

Дан вывод ур-ний, связывающих ползучесть (П) и релаксацию (Р). Показано, что каждой функции П соответствует только одна функция Р, и наоборот. Определены условия, необходимые для того, чтобы эти функции правильно выражали П и Р материала. Рассмотрен способ аналитич. определения вида функции П и Р.

Я. Сатуновский
78520. Испытания бетона без разрушения образцов. Риссау, Хёйге (Methodes d'essai non-destructives appliquées au beton. Riessau F. G., Huyghe G.), Revue C, 1958, 1, № 5, 1—9 (франц.; рез. флам., англ.)

Рассматриваются методы испытания, применяемые в лаборатории железобетона Гентского университета. Изучалась связь между сопротивлением бетона сжатию и модулем упругости для разных видов бетона.

Из резюме авторов
78521. Влияние температуры на твердение бетона. Олсон (Der Einfluß der Temperatur auf Erhärtung

von Beton. Olson Gilbert E.), Betonstein-Ztg, 1958, 24, № 3, 18—23 (нем.)

Дается описание основных р-ций гидратации и гидратации цемента, происходящих при тепловлажностной обработке (ТО) бетона (Б), режимом ТО при нормальном и повышенном давлении, конструкций прочных камер и автоклавов, способов подвода пара в камеры и пр. Указывается на обязательность стадии предварительного выдерживания (ПВ) бетонных изделий перед пропариванием (П) до наступления схватывания цемента (Ц) и приводится теоретич. объяснение процессов, протекающих при ПВ. Наличие ПВ позволяет значительно ускорить процесс гидратации Ц и получить марку бетона при кратковременном П. Отмечается, что при автоклавной обработке происходит связывание имеющихся в Ц свободных щелочей и устраняется возможность их вредного взаимодействия с заполнителями, содержащими опаловидный кремнезем. Обязательным условием для получения максим. эффекта П является обеспечение достаточной степени влажности изделий после ТО, что может быть обеспечено увлажнением изделий в камере и на складе готовой продукции. Оптимальная т-ра П равна $80-90^\circ$. Подробно освещено значение скорости движения пара, подаваемого в камеры. Оптимальными параметрами процесса П являются: достаточная герметизация камер; ПВ в течение $1-2\frac{1}{2}$ часов, выпуск пара до достижения температурного равновесия между Б и паровоздушной смесью; понижение т-ры в камере порядка $2-50^\circ$ в час; увлажнение пропаренных изделий и последующая подсушка до конечной влажности не выше $30-40\%$ от возможной величины водонасыщения Б (предотвращение усадки Б). Длительность изотермич. прогрева в автоклавах составляет $6-12$ час. ПВ при автоклавной обработке и подсушка столь же важны, что и при П. Для высушивания изделий после ТО целесообразно создание вакуума в автоклаве в течение 30 мин.

Г. Копелянский
78522. Бетон из пористых материалов. Веше (Beton aus porigen Stoffen. Wesche Karlhans), Betonstein-Ztg, 1958, 24, № 3, 61—69 (нем.)

Исследованы факторы, влияющие на прочность легких бетонов (ЛБ). Установлено, что миним. вес плотного ЛБ на неорганич. пористых заполнителях (ПЗ) составляет 800 кг/м^3 , а на органич. 600 кг/м^3 . ЛБ и ПЗ с межзерновой пустотностью имеют меньший об. вес и меньшую прочность. Закон зависимости прочности от В/Ц применим в пределах одного вида ПЗ. Наблюдаемая зависимость прочности ЛБ от его суммарной пористости (внутризерновой и межзерновой), межзерновой пустотности, а также содержания цемента или цементного камня присуща также одному виду ПЗ. Прочность ЛБ на любом виде ПЗ зависит от суммарного содержания цементного камня и зерен ПЗ размером $< 0,2 \text{ мм}$. Приводятся сведения о физ.-мех. свойствах различных ПЗ и ЛБ на их основе: об. весе, пределе прочности, усадки и усадке, и указания о рациональной области применения ЛБ.

Г. Копелянский
78523. Уплотняемость сухого тощего бетона. Скривен (The compaction of dry-lean concrete. Scriven W. E.), Civil Engng and Public Works Rev., 1958, 33, № 622, 385—387 (англ.)

В последние годы расширилось применение в качестве подстилающего слоя для дорожных покрытий стабилизированного цементом грунта. Получаемый при стабилизации цементом плотного балластного грунта прочный материал называется сухим тощим бетоном (СТБ). Для разработки метода расчета состава и контроля качества СТБ были изучены влияния некоторых факторов на его прочность и другие свойства. В результате проведенной работы установлено, что зависимость между прочностью на сжатие и В/Ц для плот-

-Ztg, 1958,

за и гид-
влажност-
при нор-
мальной про-
вода пара
стадии
онных
изменения
схемыобъясне-
ние ПВ по-
материала
П. От-
рости
делочей
и
действий
кремне-
максим.
и степени
обеспе-
склада го-
ла 80—90°.ания пара,
метрами
зация ка-
до дости-
и паре
поряд-
изделийкности не
донасы
ность из-
3—12 час.ка столь-
изделий
из авток-
деланныхше (Be-
ans), Ве-ность лег-
вес плот-
лях (ПЗ)

ЛБ и ПЗ

об. вес и
точности отНаблюда-
арной по-

межзерно-

а или це-
виду ПЗ.т суммар-
ПЗ раз-

мех. свой-

пре-
ния о ре-

а. Скри-

Scriven

1958, 53.

е в каче-

ытий ста-

при ста-

бетон

ва и кон-

некоторых

ва. В ре-

что зави-

для плот-

ного СТБ такие же, как и для обычного плотного бетона. Прочность не полностью уплотненного СТБ зависит от его плотности. При затрате определенного количества энергии на уплотнение плотность СТБ зависит от его влажности.

Е. Дунаевский

78524. Испытание бетона под нагрузкой при помощи импульсного ультразвукового метода. Надарен-
швили Г. Ф., Сакартвелос ССР Мецниеребата Академии моамбе, 1957, 19, № 5, 577—582 (груз.); Со-
общ. АН ГрузССР, 1957, 19, № 5, 577—582 (русс.).

Изучалась зависимость скорости ультразвука (СУ) в бетоне (Б) от величины и направления нагрузки,

под которой находился Б. Установлено, что при повышении нагрузки на бетон СУ в нем повышалась, одна-

ко, лишь до появления трещин. Появление трещин ха-

рактеризовалось резким уменьшением СУ. Такие же

изменения имеют место в предварительно напряженных

струнбетонных стержнях (ПНСС). При совместной

работе Б и ПНСС имеется два скачка СУ: при появле-

нии трещин в Б и при появлении трещин в ПНСС.

Это показывает, что трещины в окружающем Б появ-

ляются при достижении его предельной растяжимо-

сти, независимо от его связи с ПНСС. Метод измере-

ния СУ особенно эффективен для определения трещин

в Б сборно-монолитных конструкций. Б. Варшал

78525. Применение ячеистых бетонов автоклавного

изготовления в жилищном строительстве. Макари-

чев В. В., Тр. II Сессии Акад. стр-ва и архитект.

СССР по вопр. жил. стр-ва, 1957, М., 1958, 406—412

Автоклавные ячеистые бетоны (ЯБ) позволяют ши-

роко использовать различные местные дешевые мате-

риалы и экономить цемент. Наиболее эффективно при-

менение ЯБ в виде среднеразмерных панелей, круп-

ных и мелких блоков. Для экономии металла жела-

тельно применение неармированных панелей. Изделия

с об. в. 800 кг/м³ могут использоваться для несущих

или самонесущих стен, а с об. в. 1000—1200 кг/м³ —

также и для несущих стен. Перспективными являются

струнбетонные ЯБ, армированные туго натянутой

проволокой. ЯБ могут применяться в жилищном строи-

тельстве комплектно в качестве всех основных кон-

струкций жилых зданий высотой до 5 этажей вклю-

чительно. Б. Варшал

78526. Использование жароупорного бетона в тепло-

вых агрегатах. Светозарский Л. В., Монахов

Л. И., За техн. прогресс (Совнархоз Горьковск. экон.

адм. р-на), 1958, № 3, 24—26

Краткий обзор областей применения, свойств и со-

ставов жароупорного бетона. Указаны возможности

применения жароупорного бетона вместо дорогого фа-

сонного огнеупора. Б. Варшал

78527. Бетон для сооружений по очистке сточных

вод. Уэнгер (Concrete for sewage works. Wenger

E. C.), J. Amer. Concrete Inst., 1958, 29, № 9, 733—738

(англ.)

Сточные воды, содержащие животные, растительные

и минер. в-ва, а также различные бактерии, со вре-

менем вызывают коррозию бетонных канализационных

труб, коллекторов и отстойников. Бактерии способству-

ют разложению протеинов, крахмала, сахаристых в-в

и других органич. соединений с выделением СН₄, СО₂,

увлажнению и сушке, рекомендуется возводить на высококачественном бетоне. Последнее обеспечивается: применением для бетона прочных хорошо отсортированных заполнителей, низким В/Ц, правильно дозированной бетонной смесью, тщательной укладкой бетона, содержащего воздухововлекающие добавки, надлежащим уходом за бетоном в период его твердения. Бетон для канализационных труб и сооружений, предназначенных для очистки сточных вод, должен готовиться на сульфатостойком цементе 2-го типа (соответственно американскому стандарту), а с применением пуццолановых добавок возможно использование цементов 1-го и 3-го типов.

В. Горшков

78528. Применение цементогрунта при устройстве

фундаментов и стен жилых зданий. Аскаланов

В. В., Токин А. Н., Тр. II Сессии Акад. стр-ва и

архитект. СССР по вопр. жил. стр-ва, 1957, М., 1958,

558—563

При смешении местного грунта с небольшой добав-

кой цемента (Ц) (6—12% от веса грунта (Г)) полу-

чается прочный водо- и морозоустойчивый материал —

цементогрунт (ЦГ). Основное влияние на качество ЦГ

имеет состав и гранулометрия Г. Оптимальный грану-

лометр. состав: содержание глинистых частиц (меньше

0,005 мм) не более 30%, пылеватых (0,005—0,05 мм)

15—90% и песчаных (0,05—2 мм) не более 75%. Для

произ-ва ЦГ рекомендуется применение алитовых и

алито-бетитовых Ц с содержанием алита более 37%.

Возможно применение ЦГ как естественного тверде-

ния, так и запаренного и пропаренного. Прочность ЦГ

на сжатие 50—150 кг/см². Приведена технология и ос-

новные свойства ЦГ. Б. Варшал

78529. Изучение действующих бетонных водопровод-

ных труб. Мак-Кой, Суэйнер, Флентье (Stu-

dy of concrete pipe in service. McCoy W. J., Sweit-

zer R. J., Flentje M. E.), J. Amer. Concrete Inst.,

1958, 29, № 8, Proceedings, 54, 647—655 (англ.)

Изучались изменения бетонных водопроводных труб

после длительной службы, особенно степень выщела-

чивания из них Са(ОН)₂. Исследованы образцы (О)

труб, взятые из пяти водопроводных линий, отлича-

ющихся местонахождением, сроком службы (3—25 лет),

типом (литые и центрифугированные), степенью агрес-

сивности воды. Визуально изучены крупноразмерные

снимки поперечного сечения О. Установлено, что по

всех О, почти по всей их толще, кроме очень тонкого

внутреннего слоя, бетон оказался в хорошем состоя-

нии. Значительное выщелачивание Са(ОН)₂ установ-

лено только в тонком внутреннем слое толщиной по-

рядка 1 мм. Даны 3 фото и 7 таблиц. Е. Дунаевский

78530. Новые пути применения резины при изготов-

лении бетона. Джонс (New uses of rubber in con-

crete manufacture. Jones F. Evan), Rubber Deve-

lopment, 1956, 9, № 3, 78—82 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 77852.

78531. Новые стеновые строительные материалы.

Роса (Nové stavební hmoty pro zdvo. Rosa J.),

Stavivo, 1958, 36, № 3, 85—90 (чешск.)

Описаны основные свойства легких бетонов, приго-

товленных с применением в качестве заполнителей

керамзита, шлаков, зол и некоторых других материа-

лов. Е. Стефановский

78532. О пределе выносливости керамзитобетона.

Иванов-Дятлов А. И., Монсеенко В. И.,

Автомоб. дороги, 1958, № 6, 9—11

78533. Применение легких бетонов в ограждающих

конструкциях. Спивак Н. Я., Тр. II Сессии Акад.

стр-ва и архитект. СССР по вопр. жил. стр-ва, 1957,

М., 1958, 693—705

Краткий обзор свойств и областей применения лег-

ких бетонов. Б. Варшал

78534. Газобетон на золе-уносе. Волчек И. З., Бюл. стрит. техн., 1958, № 5, 15—16

Изучалась возможность получения газобетона на базе местных сырьевых материалов Барнаула: песка Пивоваровского месторождения и золы-уноса Барнаульской ТЭЦ. Приведена физ.-хим. характеристика исходных материалов. Установлено, что из исследованных материалов можно получать газобетон и газосиликат об. в. 760—1000 кг/м³ и пределом прочности при сжатии 70—100 кг/см². Наилучшие результаты показал газосиликат на молотом песке с добавкой портланд-цемента в кол-ве 8% от общего веса сухих составляющих.

М. Степанова

78535. Машины для производства бетона. Пфадлер (Maschinen zur Betonherstellung. Pfadler Theodor), Baumasch. und Bautechn., 1958, 5, № 7, 234—238 (нем.)

78536. Производство керамзита для нужд жилищно-гражданского строительства и предложения по его дальнейшему развитию. Опацкий С. П., Тр. II Сессии Акад. стр-ва и архитект. СССР по вопр. жил. стр-ва, 1957, М., 1958, 585—594

Описывается организация произ-ва керамзита в СССР и технологич. процессы изготовления керамзитового гравия в Бескудниково и керамзита на Сталинградгидрострое. Указывается, что на основе керамзита изготавливаются легкобетонные изделия и конструкции с широким диапазоном основных строительных свойств, предел прочности которых при сжатии колеблется от миним. значений (10—35 кг/см²) для теплоизоляционного бетона до 300 кг/см² и выше для конструктивного бетона, а объемный вес — соответственно от 700 до 1800 кг/м³. Важной особенностью керамзита и легких бетонов на его основе является высокая прочность при малом объемном весе. Технич.-экономич. преимущества легкого бетона сравнительно с тяжелым бетоном или кирпичом определяются в основном малым весом полученных из него изделий.

Г. Масленникова

78537. Работы чешских специалистов по организации производства керамзита. Киркоров С., Строит. материалы, 1958, № 3, 36—37

Описаны исследовательские работы ин-та строительных материалов (г. Брно) по подбору сырья и разработке технологии для произ-ва керамзитового гравия. Главным фактором вспучивания глины является наличие в них Fe₂O₃ в сочетании с органич. в-вами. Установлен оптим. хим. состав глины для произ-ва керамзита (К) (в %): SiO₂ 45—70, Al₂O₃ 7—20, Fe₂O₃ 5—12, CaO + MgO 3—7, K₂O + Na₂O 2—6, SO₃ 2—4, п.п.п.—8—16. Уменьшение величины образца дает снижение объем. веса. С учетом результатов опытных работ для обжига К предложена оригинальная конструкция печи, состоящей из 2 самостоятельных барабанов с разными внутренними диаметрами, вращающихся с различным числом оборотов. Один барабан сушильно-нагревательный, другой обжиговой. В Братиславе действует э-д с такой печью, приготовление гранул ведут по методу пластич. формования. П. Носек

78538. Новые стеновые материалы для жилищного строительства. Бородай Л. М., Трансп. стр-во, 1958, № 4, 11—14

Краткое описание технологии произ-ва и свойств строительных материалов: керамзита, полого керамич. щебня, ячеистых бетонов, пенобетона, пеносиликата, газобетона, газосиликата, крупнопористого бетона, силикатизита, крупных кирпичных блоков. Б. В.

78539. Промышленное производство готовых строительных деталей из бетона в Дании. Енсен, Ипсен (Industrial production of precast concrete structural units in Denmark. Jensen Arno, Ipsen Jannik), Ingeniøren, 1958, C2, № 2, 53—65 (англ.)

78540. Изучение влияния на бетон с вовлеченным воздухом различного содержания цемента, водоцементного отношения и количества вовлеченного воздуха. Синго (Shingo Seki), Добоку гаккай ромбунсю, Trans. Japan Soc. Civil Engrs, 1957, № 50, 1—55 (японск.; рез. англ.)

Проводилось микроскопич. изучение процесса гидратации и измерение теплоты гидратации. Установлено, что цемент с высоким В/Ц гидратируется в течение длительного времени (91 день) и показывает небольшое нарастание прочности, в то время как цемент с низким В/Ц содержит большое кол-во негидратированных зерен и имеет высокую прочность, поздние сроки твердения. Износостойкость бетона зависит от таких факторов, как В/Ц, кол-во вовлеченного воздуха, и объясняется теорией зависимости износостойкости от фактора: морозостойкость × отношение кол-ва воды к кол-ву вовлеченного воздуха, теоретически обосновывается причина понижения износостойкости.

Резюме автора

78541. Оценка тепловых режимов ускоренного твердения бетона. Заседателей И. Б., Бюл. техн. информ. Главленинградстрой, 1957, № 6, 17—20

Действительная скорость прогрева изделий отличается от установленного режима подъема т-ры в парочной камере и от скорости прогрева контрольных кубов. Основное значение в прогреве изделий имеет внешний теплообмен, величина которого характеризуется коэф. теплоотдачи (КТ). Величина КТ зависит главным образом от влажности среды и при снижении влажности с 90 до 30% уменьшается более чем в 2 раза. Для повышения КТ при пониженной влажности необходимо увеличивать скорость движения теплоносителя. Для повышения КТ в производственных камерах необходимо обеспечивать равномерную подачу пара по периметру камеры, герметизацию камер и удаление воздуха из нижней зоны ямы камер в период подачи пара. Даны рекомендации по оптимальным режимам пропаривания. В. Довжик

78542. Свойства автоклавного газобетона и возможность его применения в различных климатических и производственных условиях. Баве (Die Eigenschaften des dampfgehärteten Gasbetons und dessen Verwendung bei verschiedenen klimatischen und arbeitstechnischen Verhältnissen. Bave Gunnar), Betonstein-Ztg, 1958, 24, № 3, 74—76. Diskuss., 82—83 (нем.)

Обзор. Применение армированных газобетонных изделий позволило в одном из случаев облегчить конструкции на 17%; вес здания в целом уменьшился на 55%. Для поверхностной отделки газобетона возможно применение цементных красок. Однако их недостатком является образование плотной пленки препятствующей диффузионному проникновению влаги через ограждение. Рекомендуется добавление в цементные краски силикатов. Целесообразно также применение красок на основе жидкого стекла возможно с добавкой силикатов. Г. Копелянский

78543. Новые данные об усадке бетона. Мейер Нильсен (Neue Erkenntnisse über das Schwinden des Betons. Meyer Erik V., Nielsen E. C.), Betonstein-Ztg, 1958, 24, № 3, 108—118 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 22245.

78544. Оптимальные режимы вибрирования жестких бетонных смесей. Савинов О. А., Лавринов Е. В., Бюл. техн. информ. по стр-ву. Главленинградстрой при Ленгорисполкоме, 1958, № 2, 23—24

78545. Устойчивость против коррозии бетонов растворов, изготовленных на глиноземистых цементах. Матиц (Otpornost na koroziju betona i malter spravljenih sa aluminatnim cementom. Matić V.)

овлеченный
ента, водо-
овлеченный
боку таккой
1957, № 50,

цесса гидра-
становлено,
и в течение
ает незначи-
как цемент
егидратиру-
е, позднее
зависит от
ого воздуха,
состояности
ие кол-ва
еоретически
состояности
своего автора

ного твер-
Бюл. техн.
17—20

целий отпа-
т-ры в про-
контрольных
целий имеют

характери-
КТ зависит
при сжати-
более чем
нной влаж-
движения

производств-
авомерную
рметизацию
оны ямны
комендации

В. Довжна
и возмож-
матический
(Die Eigen-
und dehn-
hen und u-
G u p a r),
kuss., 82—8

азобетонны
легчить воз-
уменьшения
бетона по
Однако по-
ной пленки

никновении
добавлен
лесообраз-
кого стекла

Конелянская
a. Meyer
s Schwinde
en E. C.
нем.)

ия жестко-
рипови
влиннигра
23—24

бетонов
стых цемент-
na i malte
Matic V

Jan), Zašt. mater., 1957, 5, № 12, 432—433 (сербо-хорв.; реж. франц.)

Проведенными испытаниями установлено, что прочность бетонов, изготовленных на глиноземистых цементах, в течение первых 28 дней повышается, затем 3 месяца остается без изменений и в течение последующих 4 лет снижается почти на 50%. После этого наступает период незначительного повышения прочности, что требует дальнейшей проверки путем проведения испытаний образцов при достижении ими 10-, 15- и 20-летнего возраста. Снижение прочности глиноземистых бетонов и р-ров обычно объясняется процессом рекристаллизации цемента.

С. Типольт 78546. Лабораторные испытания бетона «фибрит» для дорожных и аэродромных покрытий. Дютрон (Le béton «fibré» pour revêtement de route et de piste d'envol, son étude en laboratoire. Dutron R.), Ann. trav. publics Belg., 1957, № 1, 47—68 (франц.; реж. флам.)

Описано испытание в официальной бельгийской лаборатории предложенного итальянским инженером Риги бетона (Б) — «фибрит» (Ф) для дорожных и аэродромных покрытий, успешно примененного в Италии. Ф представляет собой Б с крупным заполнителем предельной крупностью 16 мм, зерна которого предварительно покрыты битумной пленкой. Толщина Ф в покрытии 3—5 см. Ф выгодно сочетает свойства цементного и асфальтового Б, т. е. внутренняя битумная пленка, не ухудшая наружных свойств покрытия, улучшает его пластичность и некоторые другие свойства. Испытаны образцы плотного пластичного Ф и контрольные образцы Б одинакового состава и способа изготовления, но без вышеуказанной битумной пленки. Подробно указаны способы и условия изготовления и испытания образцов, их состав и характеристики составных частей, результаты испытаний. Задача исследования заключалась в сопоставлении свойств Ф и Б. Дан анализ полученных результатов и их рациональное объяснение. Сделаны следующие выводы о свойствах Ф в сравнении со свойствами обычного Б. Прочность на сжатие ниже в 2—4 раза в зависимости от условий испытания. Важные для оценки дорожных покрытий прочности на растяжение и изгиб несколько ниже (не более чем на 20%). Статич. деформации больше в 3—6 раз, но динамич. модули деформации примерно одинаковы. Усадка больше на 60—70%. Текучесть в первые часы приложения примерно в 10 раз больше, но в дальнейшем разница значительно уменьшается. Износостойкость в общем несколько выше. Единственным практически важным недостатком Ф является его повышенная усадка. Отмечается целесообразность производственных испытаний Ф. Даны: 1 рис., 9 диаграмм, 13 табл. Е. Д.

78547. Работоспособность покрытий из холодного асфальтобетона. Асинкритов Ф. А., Автомоб. дороги, 1958, № 6, 15—16

78548. Холодный асфальтобетон на гранитном щебне. Богуславский А. М., Автомоб. дороги, 1958, № 3, 8

78549. Мелкозернистый улучшенный асфальтобетон. Вильнер В. А., Соколов В. Г., Гор. х-во Моск-вы, 1958, № 6, 31

Предложен и внедрен в произ-во мелкозернистый улучшенный асфальтовый бетон (МУАБ) с наибольшим размером частиц 22 мм. МУАБ более устойчив против образования волн, сдвигов и трещин. Поверхность МУАБ отличается повышенной шероховатостью, что улучшает трение автопокрышек с покрытием. Применение МУАБ дает производственный эффект в использовании дробильного оборудования. Приведены физ.-мех. свойства МУАБ и гранулометрич. состав минер. части.

М. Степанова

78550. Определение пластичности битумных замазок для дорожных работ с разными содержанием наполнителя и характеристиками битума. Станку (Determinarea cimpului de plasticitate al masticurilor rutiere, în raport cu continutul de filler, în funcție de caracteristicile bitumului. Stancu Alice), Bul. Inst. politehn. București, 1957, 19, № 1-2, 313—322 (рум.; реж. русск., нем.)

Была исследована область пластичности битумных замазок с различным содержанием битума и наполнителя. В качестве последнего использовались: гашеная известь, известняк, обожженная глина. Установлено, что битумными замазками, годными для дорожных работ, являются замазки с точкой размягчения 73°. Исследованные наполнители показали удовлетворительные результаты.

Из резюме автора

78551. Влияние глинистых добавок на свойства цементных растворов и бетонов. Михаил (Influența argilei asupra proprietăților mortarelor și betoanelor. Mihail Nicolae), Bul. Inst. politehn. București, 1957, 19, № 1-2, 135—140 (рум.; реж. русск., нем.)

Указывается на зависимость влияния глинистых добавок на свойства бетонов и р-ров от способа диспергирования глины. Если глинистая добавка имеет форму пленки, сцепляющейся с поверхностью зерен заполнителя, он отрицательно влияет на свойства р-ров и бетонов, так как препятствует сцеплению цементного камня с зернами заполнителя. Если глинистое в-во тщательно диспергировано в смеси, оно выполняет роль пластификатора и улучшает качество смеси.

Из резюме автора

78552. Коррозия асбоцементных изделий в сульфатных водах. Стамболиев (Korozija azbestocementnih proizvoda u sulfatnim vodama. Stamboliev Hristo), Zašt. mater., 1957, 5, № 12, 428—432 (сербо-хорв.; реж. нем.)

В целях выяснения возможности применения асбоцементных труб для подачи минер. воды, имеющей т-ру 71,8°, был проведен ряд испытаний. Установлено, что под действием сульфатных р-ров в стенках изделий образуются трещины. Все асбоцементные изделия, имеющие слоистую структуру, подвергаются коррозии. При некоторых условиях на поверхности свежеизготовленных асбоцементных изделий возможно образование защитных слоев, содержащих CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и гель кремневой к-ты, которые предохраняют асбоцемент от агрессивного воздействия сульфатов.

С. Типольт

78553. Теплоизоляция и влажность строительных материалов. Шюле (Wärmeschutz und Feuchtigkeit bei Baustoffen. Schüle W.), Bauwirtschaft, 1958, 12, № 13, 278—281 (нем.)

Большинство строительных материалов (СМ) пористы и их теплопроводность (ТП) в значительной степени определяется числом и характером их пор. ТП высокопористых СМ с об. весом до 300—400 кг/м^3 мало зависит от их состава. Известно, что увеличение влажности пористых СМ значительно повышает их ТП. При неорганич. СМ она увеличивается на 10—20% на каждый объемный процент повышения содержания воды в них, а при органич. СМ примерно на 1%. Прежде считали, что это явление связано с заменой части воздуха в порах материала водой, имеющей по сравнению с воздухом большую ТП. Однако позже доказано, что причиной этого является перенос теплоты в порах, вызываемый диффузией содержащегося в воздухе пара и его конденсации на более холодной части поверхности пор. ТП пористых влажных СМ растет с повышением т-ры, так как при этом быстро увеличивается ТП влажного воздуха (в отличие от сухого воздуха и воды).

Е. Дунаевский

78554. Фрикционные асбестовые изделия. Зак Д. Л., Каучук и резина, 1958, № 4, 1—3

78555. О развитии производства и улучшении качества кровельных материалов. Алехин Д., Строит. материалы, 1958, № 5, 14—18

Рассмотрен вопрос об увеличении произ-ва кровельных материалов. Указаны пути расширения произ-ва шифера, мягкой кровли (битуминозных кровельных материалов), черепицы (глиняной, цементно-песчаной и известково-песчаной) за счет внутризаводских резервов, расширения действующих и постройки новых заводов, повышения уровня механизации и автоматизации произ-ва. Б. Варшал

78556 К. Технология бетона. Ямада. Рико тосё, 1953, 254 стр. 250 пен

78557 П. Подогреватель шлама. Андерсен (Slurry preheater. Andersen Niels Edvard) [F. L. Smith & Co.]. Пат. США 2784499, 12.03.57

Предложена новая конструкция подогревателя шлама для цементных печей мокрого способа произ-ва, отличающаяся тем, что она обеспечивает равномерную подсушку шлама и исключает замазывание подогревателя при любых изменениях т-ры и кол-ва поступающих горячих газов. Подогреватель представляет собой вмонтированную в печь горизонтальную трубу, наполненную теплообменными телами. Через трубу с одной стороны пропускается шлам, а с другой — горячие газы. Благодаря спец. устройствам часть горячих газов, поступающих из печи, не попадает в подогреватель, а обтекает его снаружи, что позволяет регулировать процесс теплообмена в подогревателе. Б. Левман

78558 П. Конструкция рекуператора. Катлин (Re-cuperator construction. Catlin Arthur W.) [Mani-towoc Shipbuilding Co.]. Пат. США 2786666, 26.03.57

Предложена новая конструкция футеровки для рекуператорных холодильников вращающихся печей, отличающаяся тем, что футеровочные плиты имеют куполообразную форму и расположены кольцеобразно с промежутками между ними, обеспечивающими радиальное прохождение охлаждающего воздуха. Предусмотрены также спец. решетки для пропуска мелких фракций клинкера, которые могут засорять трубопро-воды для подачи воздуха и забивают углубления в самом рекуператоре. Б. Левман

78559 П. Обработка поверхности цементной черепицы. Маруяма Хидэтомо. Японск. пат. 3437, 11.05.56

Парафин растворяют в CCl_4 или в смеси CCl_4 с летучими маслами. Этой смесью ровным слоем покрывают поверхность формы для черепицы, изготовленной из материала, не корродирующего в этой смеси, и на некоторое время оставляют в покое. Затем поверхность формы покрывается тонким слоем цементного р-ра, к которому предварительно добавляется соответствующий краситель. Затем форма заполняется р-ром, состоящим из цемента и мелкого заполнителя; после того как масса затвердеет, черепицу вынимают из формы. В. Зломанов

78560 П. Производство строительного материала из огнеупорного бетона, легко поддающегося механической обработке. Оама Сёдзабуро. Японск. пат. 4140, 2.06.56

Берут 22,5 г $MgSO_4$ и 15 г $MgCl_2$, добавляют 18 мл воды. Полученный р-р тщательно перемешивают с 187,5 г мелких древесных опилок, затем пропитавшиеся р-ром опилки просушивают (на солнце или путем искусств. подогрева) и получают негорючий материал. Затем берут 187,5 г смеси порошка, состоящего из 25 ч. порошка коксаки (японская разновидность пемзы). Примерный хим. состав (в %): SiO_2 72,23; Mn

3,27; MgO 0,28; красцы 11,51; K_2O и Na_2O 11,38, CaO 1,33, 3 ч. порошка полевого шпата, 3 ч. глины, 6 ч. известки и 2 ч. MgO . Добавляют 112 г Na_2SiO_3 и 18 мл воды. Смесь тщательно перемешивают, добавляют 1,8 л указанных выше опилок и вновь тщательно перемешивают. В результате получают вязкие гранулы, напоминающие мелкий гравий. Эти гранулы помещают в форму и под небольшим давлением формируют в виде плит и просушивают на солнце или путем спец. подогрева. После просушки плиты вновь измельчают, добавляют 112 г порошка коксаки, 262 г цемента и 150 г известки, полученную смесь тщательно перемешивают, формируют и дают просохнуть. В случае необходимости отформованные плиты сушат под прессом. После просушки плиты вынимают из форм и в течение 5—7 дней сушат дополнительно на воздухе (готовые плиты имеют белую блестящую поверхность). Испытания показали, что приготовленные патентным методом плиты толщиной 2 см не воспламенялись и даже не дымили при 1200°, теплопроводность их крайне низкая. При нагревании поверхности этих плит до 800° т-ра их противоположной поверхности была всего лишь 250°. Деформаций и трещин при нагревании обнаружено не было. Вес полученных плит равен $\frac{2}{3}$ веса плит такой же толщины, приготовленных из обычного бетона. В. Зломанов

78561 П. Способ получения облицовочных плит для каминов или печей (Fremgangsmåte for fremstilling av plater soerlig til bruk for omramninger for kamin eller ovner) [Trolla Brugl. Норв. пат. 88800, 25.02.57]

Способ получения облицовочных плит отличается тем, что плиты из смеси асбосцемента и кизельгура сушат 12 час. при 200° в атмосфере CO_2 , медленно охлаждают во избежание коробления и для выделения на поверхность нитратов и солей щел. металлов, очищают поверхность, покрывают не солезащажим щелочей грунтом и краской и сушат при 150°. К. Г.

78562 П. Производство асбоцементных труб. Нагав Йосио. Японск. пат. 1144, 17.02.56

Способ производства асбоцементных труб отличается тем, что асбоцементная масса (суспензия) подается на формовочную машину через ряд соответствующих образом направленных сопел, обеспечивающих параллельное расположение асбестовых волокон, а, следовательно, и высокое качество изделий. М. Гусов

См. также: Коррозия железобетонного резервуара 78053. Борьба с выбросами пыли в цементной промышленности 78190. Цементные мергели Молодовского месторождения 77082

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор В. Г. Фастовский

78563. Новое в области промышленного производства кислорода. Дабс (Recent developments in industrial oxygen production. Dubs M. A.), Trans. Inst. Chem. Engrs, 1958, 36, № 3, 145—154. Discuss., 155—161 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 51171.

78564. Ректификационный способ получения чистого криптона. Фастовский В. Г., Петровский Ю. П., Тр. Всес. электротехн. ин-та, 1958, вып. 61, 162—173

См. РЖХим, 1958, 44176.

78565. Получение чистого ксенона. Фастовский В. Г., Ровинский А. Е., Петровский Ю. П., Тр. Всес. электротехн. ин-та, 1958, вып. 61, 174—180

См. РЖХим, 1958, 47665.

См. также: Уд. вес жидкого озона 76587

1958 г.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

Рефераты 78566—80125

№ 23

10 декабря 1958 г.

IV

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 3)

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы С. З. Тайц, Б. П. Фабричный

78566. К изучению химических равновесий в реакциях этерификации при производстве технически важных эфиров. II. Система метанол (этанол) — уксусная кислота — метил (этил) ацетат — вода. Тауссиг, Петряну (Contribuții la studiul echilibrului chimice în reacții de esterificare, pentru esteri de importanță tehnică. II. Sistemul metanol (etanol) — acid acetic — acetat de metil (etil) — apă. Taussig St., Petreanu F.), Studii și cercetări științ. Acad. RPR. Baza Timișoara. Ser. științe chim., 1956, 3, № 1-2, 103—111 (рум.; рез. русск., франц.)

Изучались хим. равновесия в р-циях этерификации (Э) CH_3OH (I) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (II) с CH_3COOH (III) в условиях произ-ва соответствующих эфиров (равномольное кол-во спиртов и III при т-ре кипения смесей). Опыты проводились при различных кол-вах катализатора — H_2SO_4 (IV) (0,5—29%) и воды для разбавления (0—50%). Равновесие устанавливается после 1 часа кипячения и не зависит от конц-ии IV; обе системы образуют при равновесии гомог. р-р. При до-бавлении IV смесь нагревается и происходит частичная Э, достигающая, при больших кол-вах IV, 97% при равновесии. Потери IV на окисление примесей, зависящие от степени чистоты реагентов, составили ~20%. Показано, что IV играет только каталитич. роль, которая достигается и при конц-ии IV ниже 1%. Для I средняя величина степени Э при 63—64° составила 70,5%, что соответствует константе равновесия (K) 5,75; для II 66,56% (при 78—82°), что соответствует K 3,87. Определение K для систем $\text{н-С}_3\text{H}_7\text{OH}$ (V) — III и $\text{н-С}_4\text{H}_9\text{OH}$ (VI) — III проводилась при избытке спирта (мол. отношение спирта: III = 2:1) для получения гомог. р-ра при равновесии. При т-ре кипения равновесной смеси V — III 85° и конц-ии IV 2,02% степень Э была 82,2%, K 3,29; при т-ре кипения равновесной смеси VI — III 95° K равна 2,786. Использование той же р-ции в инертном р-рителе (диоксан) при мол. отношении спирт: III = 1:1 дает другие значения для K (для V 1,675, VI 4,52), что объясняется влиянием р-рителя и различием в т-рах кипения равновесных смесей с диоксаном и без него. Часть I см. РЖХим, 1956, 48210.

Г. Маркус
78567. Производство окиси этилена прямым окислением этилена. Шервуд (Ethylene oxide by the direct oxidation process. Sherwood Peter W.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 39, 80—83 (англ.)

Обзор способа получения окиси этилена (I) прямым окислением этилена (II), а также областей применения I. Основное кол-во II (30% в 1955 г. и 30% в 1960 г.) идет для произ-ва I. I перерабатывают на гликоль (64,3%), неионные поверхностно-активные в-ва (10,5%), этаноламины (7,1%), полиэтиленгликоли (8,8%) и др. Приведены данные о расширении произ-ва I окислением II и о строительстве новых з-дов. Отмечены факторы, которые могут сохранить конкурентоспособность хлоргидринового метода получения I. Приведены схемы некоторых промышленных методов. Библ. 8 назв.

Н. Дабагов
78568. Производство синтетического глицерина в США. Швейсхеймер (Gewinnung von synthetischem Glycerin in USA. Schweisheimer W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 18, 506 (нем.)
Приведены данные по произ-ву синтетич. глицерина на базе пропилена (начато в 1948 г., в 1956 г. ~ 60 000 т), по потреблению его различными отраслями пром-сти.

Н. Гарденин
78569. Установка для производства стирола по методу Косдена. Каннон (Cosden's styrene unit- they said it couldn't be built. Cannon Ron), Petrol. Process., 1957, 12, № 5, 226—227 (англ.)

Кратко описана установка для произ-ва стирола (I) мощностью 9072 т в год. На установке разрешены две основные технич. проблемы: 1) прямая отгонка этилбензола (II) из смеси изомерных ксилолов, содержащей малый процент II (приведена упрощенная схема), т. е. разделение компонент, т-ры кипения которых разнятся в среднем на 2,22°, и 2) отделение I от II на одной колонне, вместо обычно требующихся двух.

О. Чернцов
78570. Синтез некоторых алкил- и арилзамещенных фенолов. Исагулянц В. И., Тишкова В. Н., В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 464—473

Исследована р-ция алкилирования фенолов смесью олефинов C_8H_{16} (I) (диизобутиленовая фракция, т. кип. 95—125°, технич. полимердистиллята) и смесью алкилхлоридов $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$ (полученных гидрохлорированием I) в присутствии кислотных катализаторов H_2SO_4 , AlCl_3 , $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и ионообменной смолы (ИС). Установлено, что: а) при алкилировании фенола (II) трет- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$ в присутствии AlCl_3 происходит деструктивное алкилирование — наряду с трет-октилфенолом образуется трет-бутилфенол; б) при алкилировании II олефинами эфират BF_3 обеспечивает лучший выход и облегчает выделение конечных продуктов (синтез $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ приводится); в) применение в р-ции алки-

лирования ИС почти полностью исключает образование побочных продуктов и продуктов уплотнения. Взаимодействием II с α -метилстиролом впервые синтезирован 2-фенил-2-(*n*-оксифенил)-пропан. З. Векслер 78571. Отрицательные катализаторы. Марживаль (Catalyseurs négatifs. Margival F.). Peintures pigments-vernis, 1957, 33, № 9, 814—824 (франц.)

Обзор по использованию замедлителей, регуляторов, ингибиторов, противоокислителей и т. д. Приведены таблицы основных противоокислителей (в том числе для каучука), ингибиторов коррозии. Библ. 44 назв. В. Курашев

78572 П. Способ очистки нефтехимикатов. Гладроу, Смолл (Purification process for petrochemicals. Gladrow Elroy H., Small Augustus B.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2762792, 11.09.56

Для очистки C_4 — C_{12} -олефинов, применяемых в произ-ве спиртов по оксо-методу, от органич. S-примесей (меркаптанов, дисульфидов и т. п.) олефины с $\geq 0.01\%$ S пропускают перед карбонилированием через колонну снизу вверх противотоком к жидкой мочевины, предпочтительно в соотношении 1:1, при ~ 132 — 160° , и давлении, при котором олефины находятся в колонне в жидком состоянии. Очищ. олефины содержат $< 0.0004\%$ S и дают высококачеств. спирты, из которых получают бесцветные пластификаторы для смол. Приведена схема установки и описано несколько опытов с пропусканием паров C_7 -олефинов, содержащих 0.002% S, через расплавленную мочевины ($\sim 141^\circ$) при продолжительности контакта в 1—2 сек., подтверждающих высокую эффективность мочевины в качестве р-рителя S-примесей в олефинах: за один проход содержание в них S снижено до 0.0003%. Способ применим также для очистки углеводородных смесей, подлежащих полимеризации, и для снижения содержания органич. S- и N-примесей в продуктах перегонки нефти — лигроидах, керосине, газойлях.

Я. Кантор

78573 П. Синтез органических соединений из окиси углерода и водорода. Мак-Грат, Рубин (Synthesis of organic compounds from carbon monoxide and hydrogen. McGrath Henry G., Rubin Louis C.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2751405, 19.06.56

Синтез-газ (I) с мол. отношением $H_2:CO \geq 5$, с примесью 6 об. % CO_2 пропускают при ~ 288 — 343° , давл. 14—42 ат, длительности контакта 14—35 сек. и скорости I, эквивалентной при $\geq 16^\circ/760$ мм ≥ 1.87 м³/час (0.25—0.94 м³/час CO) на 1 кг катализатора (II), через находящийся в нижней части реактора псевдооживленный II из Fe или его окиси с примесью промотора (K_2O , Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ThO_2 , MnO_2 , MgO), измельченных до содержания ≥ 75 вес. % частиц < 150 м и ≥ 25 вес. % частиц < 37 м. Продукты взаимодействия H_2 и CO в мол. отношении ≥ 1.3 , состоящие из углеводородов и O-содержащих органич. соединений с > 1 атомом C, воды (образованной за счет большей части O из CO) и CO_2 , фракционируют, предварительно освободив их от воды и смеси H_2 , CO , CO_2 и CH_4 , которую рециркулируют в реактор в объемн. отношении к свежему I между $\sim 0.5:1$ и $\sim 5:1$ с тем, чтобы в дальнейшем поступающий в реактор I содержал H_2 и CO в мол. отношении $> 2.3:1$ и CO_2 в случае 8—14 мол. %. Отработанный II регенерируют обработкой H_2 , CO_2 , водяным паром или другим газом, окислением воздухом, водяным паром или O_2 при ~ 316 — 1093° или восстановлением H_2 при 260—538 $^\circ$; в случае I с мол. отношением $H_2:CO = 10$ —12 II регенерации не требует. Приведена схема установки со спец. реактором. II, применявшийся на данной установке, был

получен из II для синтеза NH_3 , в свою очередь полученного плавкой Al_2O_3 и K_2O в плаве окиси Fe. Полученную смесь, состоящую, главным образом, из окиси Fe и содержащую 2.9% Al_2O_3 , 1.7 K_2O и 68.6% Fe, измельчали до тонины 6—20 меш, промывали водой до снижения содержания воды с 1.7 до 0.55%, высушивали при 99° и восстанавливали H_2 , который рециркулировали после пропускания через гранулированную массу, способную поглощать реакционную воду. После постепенного повышения т-ры до 371—427 $^\circ$ (начало восстановления) ее, не прекращая потока H_2 , повышали сначала в течение 2 час. до $\sim 657^\circ$, потом в течение последующих 4 час. до $\sim 696^\circ$ (завершение восстановления), измельчали в атмосфере CO_2 сначала в ручной, потом в шаровой мельнице и получали порошок, состоящий из 11% частиц размером до 10 м, 16.4% размером от 10 до 20 м, 20.6% размером от 20 до 40 м, 32.2% размером от 40 до 60 м и 19.8% размером 60 м и выше. 11.316 кг полученного II загружали под CO_2 в реактор, одновременно пропуская через реактор снизу вверх струю CO_2 со скоростью 28.3—56.6 л/час для предотвращения уплотнения II. После загрузки II струю CO_2 заменили струей H_2 со скоростью 425—566 л/час и после нагрева реактора до $\sim 277^\circ$ струю H_2 заменили струей I ($H_2:CO \approx 2:1$) со скоростью 905—1300 л/час, а давление на выходе из реактора повышали до ~ 7 ат. После 3 час. работы реактора в указанных условиях скорость I повышали до ~ 1700 л/час, а давление до ~ 14 ат, спустя еще 5 час. скорость I доводили до ~ 2550 л/час и давление до ~ 28 ат, а еще через 5 час. скорость I доводили до ~ 3400 л/час и давление до ~ 45 ат. В этих условиях быстро протекала конверсия I в углеводороды, а давление в реакторе понижалось до 36 ат. Приведены результаты, полученные на данной установке в различных условиях т-ры, давления, состава и скорости I.

Я. Кантор

78574 П. Получение метилацетилен. Баггетт (Preparation of methylacetylene. Baggett Dward A.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2755319, 17.07.56

Метилацетилен (I) получают р-цией 1 моля 1,2-дихлорпропана (II) с водн. р-ром ~ 2 молей NaOH при 150 — 175° и давл. > 17.6 ат. В непрерывном процессе допустимы следы O_2 воздуха и таких металлов (или их соединений), как Cu, Zn и Fe; наилучшие результаты получают при условии наличия в реакционной массе $\leq 2 \cdot 10^{-6}\%$ Cu, 0.0005% Zn и $3.5 \cdot 10^{-6}\%$ Fe. II и 18%-ный р-р NaOH, нагретые до 100° , вводят по отдельности под давл. ~ 33 ат в реактор емк. ~ 5.1 л, где они смешиваются и нагреваются до 150° . Скорость подачи II 32.7 моля/час, р-р NaOH 70.9 моля/час, время пребывания в зоне р-ции ~ 18 мин. Жидкие и газообразные продукты р-ции непрерывно выводят из реактора, охлаждают до $\sim 25^\circ$, подают в колонну, где происходит разделение водн. р-ра NaOH и NaCl, жидкой фракции, кипящей $> 15^\circ$ и содержащей преимущественно транс-1-хлорпропен-1 и II, и газообразные продукты с т. кип. $< 15^\circ$; последнюю фракцию, содержащую I и аллен (~ 9 и 1 молей, соответственно), после сжижения перегоняют на колонке Подбельна. Конверсия II 59.6 мол. %. Аналогичные результаты получают при проведении р-ции при 175° и 42 ат.

О. Черныш

78575 П. Получение гексафторпропилен пирролизом тетрафторэтилена. Нелсон (Pyrolysis process for making perfluoropropene from tetrafluoroethylene. Nelson David A.) [du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2758138, 7.08.56

В эвакуированную трубку из нержавеющей стали (внутренний диам. 0.95 см), с электрообогревом и несколькими термopарами, расположенными вдоль зоны

редь полу-
и Fe. По-
разом, из
О и 68,6%
ыпали во-
0,55%, вы-
оторый ре-
ранулиро-
кционно
371—427°
ашая по-
о 657°,
6° (завер-
сфере CO₂
де в полу-
измером до
размером
и и 19,8%
и II загру-
пропуска
скоростью
тнения II
уей H₂ со
реактора
CO ≈ 2:1)
на выходе
ас работ
повышали
пуста еще
давление
оподили до
к условиям
ды, а дав-
Приведены
вке в раз-
и скоро-
Я. Кантор
Баггетт
ett Dur-
Pat. США

оля 1,2-ди-
NaOH при
м процессе
лов (или
ие резуль-
реакцион-
10—4% Fe
вводят по
к. ~ 5,1 д.
Скорость
моля/час;
Жидкие и
вызывают
слонну, где
NaCl, жид-
й преиму-
образный
иацию, а
етственно
дбелна
результи-
и 42 ат.
О. Черне
пиролиз
process for
oethylene
rs and Co.)

шей став-
евом и в-
доль жид-

р-ции, при 750—810° (т-ра в различных точках зоны р-ции), со скоростью 188 г/л в час при давлении внутр. трубки 40 мм рт. ст., пропускают $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (I). Продукты р-ции собирают в ловушке, охлаждаемой жидким N₂ и расположенной между реактором и вакуумным насосом. Конверсия I 72%, выход $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ (II) 81,5%. Снижение давления до 10 мм приводит к понижению конверсии до 16,5% и выхода до 77,7%, причем возрастает кол-во насыщ. перфторуглеродов. Аналогично, при скорости 3670 г/л в час и т-ре 760—860° получают II с выходом 84,8% при конверсии I 34,2%. На ползаводской установке пропускают I через трубчатый реактор при давл. 111 мм и миним. т-ре 850°. Образующиеся газы охлаждают, конденсируют и отгоняют I. Кубовые остатки объединяют, перегоняют и получают II. Процесс проводят непрерывно 180 час., возвращая в цикл непрореагировавший I вместе с образовавшимся CF_3CF_2 и добавляя свежий I по мере его расходования. За последние 100 час. добавляли 1830 г/час I и 1907 г/час возвращенной из р-ции смеси 78,54 мол.% I и 21,3 мол.% CF_3CF_2 . Выход II 81,5%, конверсия 55,8%. Пространственная скорость пропускания составляет 1470 г/л в час.

78576 П. Синтез 1,1-дифторуглеродов. Таррант, Лайликунт (Synthesis of 1,1-difluorinated hydrocarbons. Tarrant Paul, Lilykunt Marvin R.) [The United States of America as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США 2749376, 5.06.56

Соединения общей ф-лы $\text{FXC}=\text{CYCY}'=\text{CH}_2$, где X—Cl или F; Y и Y'—H или CH₃, получают взаимодействием соединений общей ф-лы $\text{CCl}_3\text{CHYCBY}'\text{CH}_2\text{Cl}$ с фторидами сурьмы [смесь (I) 1,7 моля SbF_3 и 1,3 моля SbF_2Cl_2] с получением $\text{CFXCICHYCBY}'\text{CH}_2\text{Cl}$, которые затем дембромхлорируют действием Zn и дегидрохлорируют с КОН. Исходные соединения получают согласно пат. США 2468208, 2574832. В 3 моля порошкообразной SbF_3 пропускают при перемешивании Cl_2 до привеса 90 г. Реакционную смесь охлаждают, образовавшуюся $\text{SbF}_3 \cdot \text{SbF}_2\text{Cl}_2$ измельчают и прибавляют 550 г $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Cl}$ при перемешивании и т-ре 40—50° в течение 3 час. Смесь слабо подщелачивают K_2CO_3 и перегоняют с паром. Получают 356 г органич. слоя, из которого перегонкой выделяют 16,5 г $\text{CF}_2\text{ClCH}_2\text{CHFCF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, т. кип. 38—50°/27 мм, n_D^{25} 1,4451, d_4^{25} 1,731; и 32 г $\text{CFCl}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Cl}$, т. кип. 77,4/10 мм, n_D^{25} 1,4916, d_4^{25} 1,784. Приведен еще 1 пример получения I. I прибавляют к суспензии 1,54 моля Zn-пыли в 110 мл $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ при перемешивании и кипячении. Через 3 часа смесь перегоняют с паром, органич. слой отделяют, высушивают и фракционируют. Получают 79% $\text{CF}_2\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, т. кип. 49,2°, n_D^{25} 1,3550, d_4^{25} 1,103. Р-р 2,68 моля КОН в 450 г спирта медленно прибавляют при перемешивании к $\text{CF}_2\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ в колбе, соединенной с ловушкой, охлаждаемой твердым CO_2 . Смесь кипит за счет теплоты р-ции. Затем реакционную массу кипятят еще 1 час. Содержимое ловушки ректифицируют и получают 50 г $\text{CF}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$, т. кип. 3,5—5°. Аналогично из $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHBrCH}_2\text{Cl}$ получен $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$, т. кип. 39°/760 мм, n_D^{25} 1,3756; d_4^{25} 0,9582. Аналогично получают $\text{CF}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, т. кип. 35,5°/760 мм, n_D^{25} 1,3705, d_4^{25} 0,9463. 1 моль $\text{CFCl}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Cl}$ добавляют к суспензии 1,3 моля Zn-пыли в 380 мл CH_3OH при кипячении. Смесь перегоняют с паром, органич. слой отделяют, высушивают и ректифицируют. Получают 59 г $\text{CFCl}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, т. кип. 88°, n_D^{25} 1,4104, d_4^{25} 1,188. К кипящему р-ру 0,4 моля $\text{CCl}_2\text{FCH}=\text{CH}_2$ в спирте постепенно прибавляют р-р 0,63 моля КОН в 120 мл спирта в течение 1,5 часа,

смесь кипятят еще 1 час, продукт р-ции промывают водой, высушивают и ректифицируют. Получают 23 г $\text{CClF}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$, т. кип. 53,4°, n_D^{25} 1,4267, d_4^{25} 1,066. $\text{CF}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ и $\text{CFCl}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ полимеризуются с образованием каучукоподобных полимеров, способных к вулканизации.

78577 П. Способ получения 1,1,4,4-тетрафторбутадие-на-1,3 из ацетилена и тетрафторэтилена. Андерсон (Process for the preparation of 1,1,4,4-tetrafluorobutadiene 1,3 from acetylene and tetrafluoroethylene. Anderson John Lynde) [du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2743303, 24.04.56

Смесь 5 л тетрафторэтилена и 5 л ацетилена пропускали при 600° и давл. 1 ат через кварцевую трубку диам. 2,5 см и длиной 30 см с кварцевой набивкой и электрич. обогревом. Время пребывания смеси в трубке 30 мин. Выходящие газы конденсировали в ловушке, охлаждаемой смесью твердого CO_2 с ацетоном. Получено 10 г жидкости с т. кип. $\geq 0^\circ$, содержащей в основном тетрафторбутадие-1,3 и небольшое кол-во октафторциклобутана. Дие-1,3 идентифицировали по ИК-спектру. Аналогично из смеси 80 л ацетилена и 40 л тетрафторэтилена получали 22 г I, т. кип. 4—5°, и 22 г октафторциклобутана. I применяют для частичной конденсации в димер, тример и высшие конечные полимеры, а также для получения высокополимеров, применимых для произ-ва пленок и волокон. I применяют также как промежуточный продукт в органич. синтезе. I с равномолекулярным кол-вом $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ в этаноле дает при 90° с хорошим выходом соответствующий диэтилсукцинат, применимый в качестве пластификатора, а также для поликонденсации с этиленгликолем.

78578 П. Производство пентаэритритхлоридов. Ди-Роберт (Production of pentaerythritol chlorides. Dee Robert M.) [Hyden Chemical Corp.]. Пат. США 2763679, 18.09.56

Моно-(I), ди-(II), три-(III) и тетрахлориды (IV) пентаэритрита (V) получают при р-циях V с HCl в присутствии CH_3COOH (VI) или $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, а также при р-циях ацетиленов производных V с HCl с последующим алкоголизом ацетиленов групп. Р-ции с HCl можно проводить и в присутствии дегидратирующих средств (CaCl_2 , ZnCl_2 и др.). I, II, III и IV применяют как инсектициды и в качестве промежуточных продуктов в синтезах алкидных смол, высыхающих масел, аминов, сернистых соединений и простых и сложных эфиров. Смесь 20 молей V и 20 молей VI нагревают до 60° и обрабатывают HCl. Через 20 мин. т-ра поднимается до 112° и из реакционной массы начинают отгоняться смесь воды, HCl (к-та) и VI. Через 30 мин. т-ра поднимается до 150° и еще через 35 мин. до 163°. Хлорируют еще 90 мин., после чего смесь охлаждают, растворяют в 1500 мл CH_3OH и в течение 17 час. отгоняют смесь CH_3OH с метилацетатом в слабом токе HCl. За время отгонки прибавляют в куб 6,5 л CH_3OH . Кубовый остаток охлаждают, отделяют непрореагировавший V (232 г), CH_3OH удаляют в вакууме, остаток растворяют в 2700 г воды и из водн. р-ра экстрагируют сначала III и IV с помощью CCl_4 , а затем II — эфиром. Водн. р-р упаривают и получают I, выход 88%, т. пл. 135—137° (из эф.). Получают также 500 г II; III и IV этим методом не получают. Аналогично (при других соотношениях реагентов и при различных т-рах) получают II, т. кип. 158—162/12 мм, выход 61,2%, III, т. кип. 126—128°/11 мм, т. пл. 58—63°, выход 9,75%, и IV. Приведен способ с применением ZnCl_2 , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, а также способ хлорирования тетраацетата V.

78579 П. Производство этиленгликоля. Брук (Manufacture of ethylene glycol. Brooke Jesse M.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2742505, 17.04.56

Этиленгликоль получают окислением этилена (I) O_2 воздуха при 200—300° в присутствии катализатора окисления в окись этилена и гидролизом последней пропусканием ее через воду. H_2SO_4 . Оптимальное соотношение I к воздуху 7:1—8:1. Повышение соотношения до 10:1 выхода не повышает. При пропускании смеси I с воздухом (10:1) через катализатор Ag_2O на корунде — при времени контакта 4,73—5,10 сек. оптимальной является т-ра 250—270°, при времени контакта 1,14—1,25 сек. 275—290° и при 0,56—0,60 сек. 280—290°. Приведены две схемы реакторов и их описание.

Л. Макарова

78580 П. Выделение виниловых эфиров перегонкой. Танона (Separation of vinyl ethers by distillation. Tanona Charles C.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2779720, 29.01.57.

Для выделения винилалкиловых и винилалкоксиалкиловых эфиров с 3—14 атомами С в алкильной или алкоксиалкильной группе из их постоянно кипящих смесей с алканами (I), получаемых р-цией C_2H_2 с I, спирто-эфирную смесь (II) испаряют в колонне противотоком к воде, образующей с эфиром азеотроп (III), и водорастворимому р-рителю (IV) — гликолю или гликолевому эфиру общей ф-лы $HO(CH_2CH_2O)_xR$ (R—H, низший алкил или низший алкоксиалкил с 1—6 атомами С, а $x \geq 4$), обладающему более высокой т-рой кипения, чем III, и снижающему летучесть I. Предпочтительны IV с т-рой кипения на $\geq 15^\circ$ выше т-ры кипения III (с целью доведения до минимума улетучивание IV с III) и на $\geq 15^\circ$ выше или ниже т-ры кипения I (с целью облегчения последующего разделения смеси I с IV). Воду и IV можно вводить в колонну в виде смеси или отдельно, предпочтительно со скоростью в $\sim 0,25$ —5 раз превышающей скорость введения II. В среднюю часть стеклянной лабор. колонны с наружным диам. 40 мм, состоявшей из 2 секций — верхней длиной 480 мм и нижней длиной 330 мм — вводили II, состоявшую из 85 вес. % винил-2-бутоксизтилового эфира (V) и 15 вес. % 2-бутоксизтанола, со скоростью 300 объемн. ч. в 1 час. С такой же скоростью вводили в верхнюю часть колонны IV — этиленгликоль в смеси с 10 об. % воды. Куб колонны нагревали до 120°, а т-ру паров сверху колонны поддерживали $\sim 97^\circ$. Непрерывно улетучивавшиеся из колонны пары, содержавшие III из ~ 47 вес. % V и ~ 53 вес. % воды, конденсировали и разделяли в декантаторе (в холодном состоянии V с водой не совместим). После достижения равновесия в колонне органич. слой из декантатора перегоняли при 56°/10 мм с целью освобождения его от следов воды и получали V 98,8%-ной чистоты. Аналогичным образом выделяли 2-этилгексилвиниловый эфир 98%-ной чистоты из смеси его с 2-этилгексанолом. При соотношении компонентов смеси 84:16 (вместо 85:15) чистота выделенных эфиров не превышала 95—97%. Приведена технологич. схема.

Я. Кантор

78581 П. Синтез спиртов и альдегидов из олефинов, окиси углерода и водорода. Хайл (Synthesis of alcohol and aldehyde from olefins, carbon monoxide and hydrogen. Hale Cecil H.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2757203, 31.07.56

Способ дает высокие выходы альдегидов и спиртов (на 1 атом С больше, чем в исходном олефине) при миним. побочных продуктах карбонилирования и отличается тем, что перегонку продуктов р-ции с паром (при 100—204°/1—17,5 ат) с целью разложения растворенного в них катализатора (карбонила Co) осуществляют в присутствии слабого р-ра H_3PO_4 или H_2SO_4 (1—10% от веса реакционной смеси), гидролизующего образовавшиеся в процессе карбонилирования ацетали. Приведена схема установки.

Я. Кантор

78582 П. Усовершенствования в способах производства ацетальдегида окислением этанола (Perfectionnement aux procédés de fabrication d'acétaldéhyde par oxydation d'éthanol) [Turbinia (Soc. An.)]. Франц. пат. 1130749, 11.02.57

Усовершенствование заключается в использовании тепла паров рекуперированного непрореагировавшего этанола (I) для нагревания I и O_2 -содержащего газа (воздуха), взаимодействующих с образовавшимся CH_3CHO . Конструктивно усовершенствование состоит в том, что пары непрореагировавшего I, по выходе из рекуперационной колонны (РК) обычных установок по синтезу CH_3CHO окислением I, направляются в тарельчатую (с колпаками) колонну (ТК), куда одновременно подается насосом часть холодного I, поступившего из питательного резервуара в аналогичную вторую ТК, служащую для испарения I и смешения его с воздухом. I, нагретый в ТК до кипения (за счет конденсации паров, поступающих из РК), рециркулирует через переливную трубу в верхнюю часть второй ТК, где происходит его испарение и смешение с тем же нагретым воздухом, и откуда спирто-воздушная смесь направляется в реактор. Несконденсированные в ТК пары I поступают в конденсатор, а из него — в трубопровод, по которому в ТК дается холодный I из второй ТК. Приведена схема установок.

Я. Кантор

78583 П. Способ получения эпокси соединений из олефинов и моноперацилатов. Филиппс, Старкер (Process for making oxirane compounds from olefins and aldehyde monoperacylates. Phillips Benjamin, Starcher Paul S.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2785185, 12.03.57

Эпокси соединения (I) получают по схеме RCH_2CHO

(II) $\xrightarrow{O_2} RCH_2C(O)O-O-CH(OH)-CH_2R$ (III); III + $>C=C<$ (олефин, IV) $\rightarrow >C-O-C<$ + $R-CH_2COOH$ (V) + II (R—H или CH_3). II, играющие роль переносчиков O_2 , окисляют в присутствии 0,0001—5% солей Co, Cu, Fe, следов O_3 или с УФ-освещением при т-рах $< 15^\circ$. Для предотвращения выпадения кристаллов взрывоопасного III окисление ведут в среде кетон, CH_3COOH или сложных эфиров. III. R—H (VI), т. н. 20—22°, при нагревании до $\sim 20^\circ$ бурно разлагается. Вторую стадию процесса осуществляют при введении холодной реакционной смеси, содержащей III, в нагретый до 25—200° IV, содержащий ингибиторы полимеризации. Побочные р-ции (III \rightarrow 2 V и раскрытие эпоксицикла при действии V) предотвращают применением избытка IV и удалением V из зоны р-ции. Перечислены соединения, пригодные для эпоксилирования указанным методом. Не эпоксилируются α,β -непредельные к-ты и их производные, α,β -непредельные карбонильные соединения (за исключением окиси мезитила), виниловые эфиры. Винильный галоид затрудняет р-цию. I реагируют с в-вами, содержащими подвижной атом H, изомеризуются в карбонильное соединение, гидрированием превращаются в спирты, взаимодействуют с ароматич. в-вами по типу р-ции Фриделя — Крафта. I применяют для получения смол и смазочных материалов, используют в качестве р-рителей, пластификаторов и пестицидов. В 176 ч. R—H (VII), при т-ре от -3 до 0° и УФ-освещении барботируют O_2 . Через 3,5 часа р-цию заканчивают. В смеси находят 64,4% VI, 0,7% CH_3COOH и непрореагировавший VII. Степень конверсии VII 57,2%. Выход 99%. При охлаждении смеси до т-ры -5° кристаллизация VI не наступает. Описано окисление VII в ацетоне, этилацетате, лед CH_3COOH , в присутствии $(CH_3COO)_2Co$, а также O_2 с содержанием 1,5% O_2 . 413 стирола (VIII), содержащего 0,8 г 2,6-динитро-4-хлор фенола, нагревают до 70° при 60 мм рт. ст. в смеси

пропанол-2 (Perfection Céladéhyde S.A.) Франц.

ользовании пропанол-2 для разложения газа состоит в выходе из установок

в течение 10 мин. в сосуд вводят 229 г 52%-ного р-ра VI в ацетоне и со скоростью 20 мл в 78 мин. 10%-ный р-р 2,4-динитрофенола в VIII. Из реакционной зоны непрерывно отгоняется ацетон, CH_3COOH и VII. После перегонки получают 86 г окиси VIII, т. кип. $54^\circ/3 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5305. Возвращается 330 г VIII. Выход 92 и 72,5%, считая соответственно на VIII и VI. Аналогично получены (даны т. кип. $^\circ\text{C}/\text{мм}$, n_D^{20} и выход в %): 4-винил-1-циклогексенмонооксид (IX), 57/9, 1,4665, 92; 4-винил-1-циклогексендиоксид, 73/2,5, 1,4755, 85 (получен из IX); $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2-\text{O}$, 20-40°, —, 47,3;

Я. Кантор, инский из п.с. Стар. Phosphorion Carbide 03.57

е RCH_2CHO II); III + с $\text{R}-\text{CH}_2$ ющие роль 0,0001-5% цением при

я кристал- де кетона, (VI), т. пл. азлагается и введен II, в нагр- полимериз- эпокси- рменения

Перечис- лания ук- предельны карбоксиль- мезитила, затруднен

мо подати е соедине- ть, взаимо- рции Фри- ния смол в качестве

В 176 г. II осещении канчивани не непрерыв- 2%. Выход кристаллиз- II в ацето- ристотности % O_2 413

итро-4-хлор- т. в сосуд

слабонном колонной высотой 76 см. В течение 80 мин. в сосуд вводят 229 г 52%-ного р-ра VI в ацетоне и со скоростью 20 мл в 78 мин. 10%-ный р-р 2,4-динитрофенола в VIII. Из реакционной зоны непрерывно отгоняется ацетон, CH_3COOH и VII. После перегонки получают 86 г окиси VIII, т. кип. $54^\circ/3 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5305. Возвращается 330 г VIII. Выход 92 и 72,5%, считая соответственно на VIII и VI. Аналогично получены (даны т. кип. $^\circ\text{C}/\text{мм}$, n_D^{20} и выход в %): 4-винил-1-циклогексенмонооксид (IX), 57/9, 1,4665, 92; 4-винил-1-циклогексендиоксид, 73/2,5, 1,4755, 85 (получен из IX); $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2-\text{O}$, 20-40°, —, 47,3;

$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}-\text{CH}=\text{O}-\text{CH}_3$, 65-26, 1,4135, 14,6, эпокси- олеиновую к-ту, т. пл. 52° (из ацетона), выход 29%; продукт с т. кип. $57^\circ/5 \text{ мм}$ и содержанием 50% $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{CH}_2=\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$, 46/55,

1,4268-1,4282, 55, монооксид дивинила, выход 33,%, 3,4-эпоксициклогексанкарбонитрил, 76-85/2,5, 1,4724-1,4736, 90, 9,10-эпоксистеарамид, выход 27%, N-(н-бутил)-4,5-эпоксициклогексан-1,2-дикарбоксимид, выход 52%. Описано эпоксилирование соевого масла с йодным тислом 138, окисление пропилена и тетрагидробезонитрила с использованием в качестве стабилизаторов IV частично этерифицированных полифосфатов, получение III, $\text{R}-\text{CH}_2$, взаимодействие диэтилмалеата с VI (в продуктах р-ции I не найден). Описан также йодометрич. метод анализа оксидатов на содержание III и метод анализа I, основанный на р-ции I с $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{HCl}$.

М. Каплун

78584 П. Способ получения полифункциональных органических соединений в пламени и органические гидроперекиси, полученные этим способом. Кливер (Method for preparing polyfunctional organic compounds in a flame and hydroperoxy organic compounds prepared thereby. Cleaver Charles S.) [E. H du Pont de Nemours and Co.] Пат. США 2782219, 19.02.57

Водный р-р или дисперсию ($c \geq 5$ вес.% воды) соединения общей ф-лы CHXYZ , где ≥ 1 из радикалов X, Y и Z представляет функциональную группу, а остальные радикалы — атомы H, одинаковые или различные алкилы, арилы, алкарилы, аралкилы, циклоалкилы или группы, образующие с CH карбоциклич. или гетероциклич. кольцо, приводят в течение 0,00001-5 сек. в тесное соприкосновение с O-содержащей горючей смесью с нормальной волной сгорания ($\text{H}_2 + \text{O}_2$, $\text{NH}_3 + \text{O}_2$, $\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{O}_2$) в зоне с т-рой (при атм. давлении) $\geq 1371^\circ$, при скорости распространения волны сгорания $\geq 90 \text{ см/сек}$, отделяют р-р или дисперсию от горючей смеси и выделяют из реакционной смеси соединения с дополнительной функциональной группой и более высоким мол. весом, чем исходное в-во, в том числе гидроперекись ф-лы HOORX , где R — 2-валентная насыщ. алифатич. углеводородная группа с ≤ 6 атомами C, и X—COOH или группа, гидролизуемая в COOH. Для повышения выходов рекомендуется реакционную смесь, после отделения от горючей смеси, многократно рециркулировать. Р-р 3 вес. ч. пивалиновой (триметилуксусной) к-ты (I) в 150 вес. ч. воды (рН ~ 2) пропускали в виде цилиндрич. струи диам. ~ 0,6 мм со скоростью ~ 50 вес. ч. в 1 мин. через вершину внутреннего конуса (т. е. дважды через волну сгорания) пламени горячей $\text{H}_2 + \text{O}_2$ -смеси под атмосферным давлением (максим. т-ра ~ 2288-2399°, скорость распространения нормальной волны сгорания ~ 600 см/сек). В качестве горелки применялась обыкновенная паяльная лампа, в сопло которой с отверстием диам. 1,65-1,78 мм H_2 и O_2 поступали через небольшую смешительную камеру в сопле со

скоростью каждый 3 л/мин. Продолжительность контакта р-ра I с поперечным сечением пламени составляла ~ 0,003 сек., с зоной т-ры $\geq 827^\circ \sim 0,0004 \sim 0,0005$ сек., с нормальной волной сгорания ~ 0,00001 сек. В зону пламени р-р I поступал с т-рой ~ 24-27°, а по выходе из зоны пламени р-р I с т-рой ~ 35-52° поступал в охлажд. смесью воды со льдом сосуд, откуда 10-кратно рециркулировал через пламя и нормальную волну сгорания, как описано выше. После непрерывного экстрагирования реакционной смеси эфиром в течение 16 час. противотоком в жидкостно-жидкостном экстракторе, сушки экстракта над безводн. MgSO_4 и выпаривания эфира при ~ 20° в струе N_2 получен маслянистый остаток, из которого хроматографич. путем выделено ~ 1,9 вес. ч. I, ~ 0,3 вес. ч. (9,2% от израсходованной I) 2,2,5,5-тетраметилдипиновой к-ты, т. пл. 191-193°, ~ 0,1 вес. ч. (7,9%) оксипивалиновой к-ты и ~ 0,2 вес. ч. (13,8%) гидропероксиивалиновой к-ты, идентифицированной по положительной р-ции с $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Pb}$ и р-ции с нейтр. р-ром Na_2SO_3 . Аналогичные результаты получены и с другими смесями $\text{H}_2 + \text{O}_2$ и со смесью светильный газ + O_2 (33:67) с максим. т-рой ~ 2593-2704° и скоростью распространения волны сгорания ~ 300 см/сек. Светильный газ состоял из 51,9% CH_4 , 8,1% C_2H_6 , 13,6% H_2 , 4,2% O_2 , 2% CO , 1% $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, 0,7% C_2H_4 и 18,5% N_2 . Аналогично с помощью горючей смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ получены из CH_3COOH — янтарная, гликолевая и гидропероксиуксусная к-ты, из пивалинонитрила (триметилacetонитрила) — 2,2,5,5-тетраметилдипи-, оксипивалино- и гидропероксиивалинонитрилы, из пропионовой к-ты — ацилиновая, α , β -диметилянтарная, α -метилглутаровая, α и β -оксипропионовые и α - и β -гидропероксипропионовые к-ты, из бензойной к-ты — м- и п-оксibenзойные к-ты и из трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ — 1,1-диметилэтилглицероль и 1,1,4,4-тетраметилтетраметилглицероль; с горючей смесью $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ из CH_3COOH получены янтарная, гликолевая, аминоксусная и α -аминогликолевая к-ты, а с горючей смесью $\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{O}_2$ — янтарная, гликолевая, аминоксусная, α -аминоянтарная и α , α -диаминоянтарная к-ты.

Я. Кантор

78585 П. Очистка β -лактонов экстракцией водными растворами щелочей. Джансен, Роха (Purification of beta-lactones by aqueous alkali extraction. Jansen Jacob E., Roha Max E.) [B. F. Goodrich Co.] Пат. США 2759003, 14.08.56

Лактоны общей ф-лы $\text{C}(\text{R}_2)\text{C}(\text{R}_2)\text{COO}$ ($\text{R}-\text{H}$ или

углеводородный радикал, не содержащий карбоксильных групп) очищают от кислотных, альдегидных и кетонных примесей обработкой щел. водн. р-рами при рН 9-9,5, т-ре от -20 до 25° и интенсивном перемешивании в течение $\leq 10-15$ мин., с последующей быстрой экстракцией летучим органич. р-рителем, предпочтительно CHCl_3 (I) Очищ. лактоны содержат кислотных примесей $< 0,1 \text{ мэкв/г}$. К р-ру 100 г β -пропиолактона (II) 84,5%-ной чистоты с кислотностью 0,801 мэкв/г в 375 г воды при 10-15° в течение 10 мин. прибавляют 6 н. р-р NaOH , поддерживая рН ~ 9. II экстрагируют тремя порциями по 100 мл I и разгонкой получают II, т. кип. $50^\circ/12 \text{ мм}$, содержание II 98,2%, кислотность 0,006 мэкв/г, выход $> 95\%$. Приведены примеры очистки II при других конц-ях и кол-вах NaOH .

А. Дулов

78586 П. Эфиры замещенных параконовых кислот и способ получения их. Гастамбид, Гастамбид (Procédé de préparation d'esters des acides paraconiques substitués, et produits obtenus. Gastambide Bernard, Gastambide, Odier Mireille, née). Франц. пат. 1121528, 20.08.56

Эфиры параконовых к-т общей ф-лы $\text{OC}(\text{R}')(\text{R}^2)\text{C}-$

(R³) (COOR⁴)CH₂CO, где R², R³ и R⁴ — низшие алкилы

(кроме третичных) а R' — те же низшие алкилы или же моно- или полициклич. радикалы, напр. производные бензола, нафталина (в особенности), фенантрена или антрацена, в частности эфиры, в которых R' — нафтил-2, замещ. в положении 6 группой R⁵O—, где R⁵ — алифатич., циклич. или циклоалифатич. радикал], применимые в качестве полупродуктов, получают конденсацией диазэфиров α-галоид-α-алкилантарных к-т ROOCCN₂CX^RCOOR⁴ с кетонами R'COR² (X—Cl или, предпочтительно, Br, R — низший алкил) при 100°, в присутствии большого избытка порошкообразного активного металла [Cd, Mg или Zn, активированные к-той по Физеру и Джонсону (J Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 576)], а также р-рителя (ксилола) и Cu-комплекса ацетоуксусного эфира (I) как катализатора. Продукт конденсации представляет металлич. комплексное соединение, которое гидролизуют в самой реакционной среде разб. сильной минер. к-той или осаждают из реакционной среды соответствующим безводн. р-рителем и после очистки подвергают кислотному гидролизу. В пробирке с внутренним диам. 32 мм смешивают 0,05 моля 6-метокси-2-пропионил-нафталина (II), 0,05 моля этилового эфира α-бром-α-метилантарной к-ты (III), 20 мл ксилола, следы I и 267 г активированного Zn-порошка, смесь нагревают 5 час. в термостате, после охлаждения переносят в колбу емк. 1 л и четырежды последовательно обрабатывают: 1) смесью 450 мл воды, 50 мл 95%-ной H₂SO₄ и 500 мл диоксана; 2) водой; 3) смесью равных объемов C₆H₆ и эфира. Органич. соли объединяют, промывают дважды разб. водн. NaOH с т-рой 0° и трижды ледяной водой, высушивают, освобождают от р-рителя и получают 15,72 г оранжевого масла, которое при быстрой перегонке дает 1,74 г фракции (т. кип. 62–71°/0,35 мм), богатой диэтиловым эфиром α-метилантарной к-ты, 4,26 г фракции (т. кип. 140–185°/0,01 мм), очень богатой II, и 9 г остатка, содержащего ~90% этилового эфира 2-этил-2-(6-метоксинафтил-2)-3-метилпараоксиновой к-ты в виде рацемата 2 оптич. изомеров, из которых один с т. пл. 132–133° мало растворим в этиловом и изопропиловом эфирах; щел. р-ры, после подкисления, экстрагирования и перегонки дают масло, содержащее органич. к-ту (1,13 г). Приведен еще один вариант синтеза.

Я. Кантор

78587 П. Непрерывное получение метакрилатов. Эк. Танкел (Continuous production of methacrylic acid esters. Eck John C., Tunkel Steven J.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2783271, 26.02.57

Простой способ удаления из этерификационной колонны (ЭК) полутвердых полимеров (I), образующихся в процессе произ-ва метакрилатов из ацетонциангидрина (II), H₂SO₄ (III) и соответствующего спирта (IV), состоит в том, что не прекращая работы ЭК, периодически, предпочтительно через 1–7 дней, усиливают в ~2 раза приток IV в ЭК, в результате чего в верхней части ЭК т-ра понижается до уровня, когда пары IV конденсируются, образуя флегму, которая, стекая вниз, растворяет накопившиеся I, причем у дна ЭК поддерживают т-ру, при которой IV вновь испаряется и поднимается вверх, где снова конденсируется. I удаляют со дна ЭК вместе с донным продуктом NH₄HSO₄ (V). Продолжительность операции очистки ЭК от I от 15 до 60 мин. Приведена схема непрерывно действующей установки, согласно которой II и III (моногидрат, содержащий 0,1 вес.% Cu-порошка в качестве ингибитора полимеризации) в мол. соотношении II:III ≈ 1,7–1,8 вводят в смеситель, где их перемешивают в течение ~1,1–1,9 часа при ~88–95°, после чего смесь проходит снизу вверх через камеру пиролиза, где в течение ~3,8–6,8 мин. нагревается

при ~138–140°, поступает в чан с мешалкой, где разбавляется водой в кол-ве 2–2,3 моля на 1 моль II и перемешивается в течение ~14–16 мин. при ~80–95°, после чего поступает на уровень несколько выше середины ЭК с кипятильником (K) и насадкой из решетчатых пластинок и т. п. Через верх в ЭК поступает 20%-ный по весу р-р фенола в CH₃OH (VI) в качестве ингибитора полимеризации, а в нижнюю часть ЭК, предпочтительно около дна, поступает V в кол-ве 2,8–3 моля на 1 моль II. Р-ция этерификации завершается за 0,5–3 мин. при т-ре ~135° в K, ~120° у дна и ~110° у вершины ЭК. Во время этерификации рекомендуется пропускать через K небольшую струю воздуха или O₂, что также подавляет полимеризацию и способствует улетучиванию паров. Улетучивающаяся из верха ЭК смесь паров метилметакрилата, VI и воды поступает на фракционирование, а V выгружают. Для очистки ЭК от I из K выгружают часть содержимого его, обычно ~214–368 л на 1 м³ общего свободного пространства ЭК, и усиливают, как указано выше, приток VI. При этом т-ра на вершине ЭК понижается до ~65°, предпочтительно между 55° и 70°. По истечении 15 мин. снижают приток VI до нормального, и нормальная работа ЭК возобновляется. I вместе с V выгружают из K по его заполнению.

Я. Кантор

78588 П. Эпоксиды поликарбоновых кислот. Пейн, Смит (Epoxy esters of polycarboxylic acids. Payne George B., Smith Curtis W.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2761870, 4.09.56

Эпоксиды поликарбоновых к-т (I) получают эпоксидированием при помощи органич. надкислот эфиров, содержащих этиленовые связи (II). I применяют для синтезов мономерных оксаминоефиров, из которых получают смолы полиамидно-полиэфирного типа. I — хорошие стабилизаторы и пластификаторы галоидсодержащих и других полимеров. I используют для увеличения мол. веса полиаминов. В присутствии органич. ангидридов и аминов I образуют твердые гибкие полимеры, применяемые для литья. Исходные II получают этерификацией поликарбоновых к-т с предельными спиртами в присутствии 0,1–5% ксилового катализатора при т-рах 40–100°. 164 ч. адипиновой к-ты, 360 ч. кротилового спирта (III) и 5 ч. л-нолулсульфокислоты нагревают до растворения и в колонке отгоняют воду и затем избыток III. Остаток охлаждают, растворяют в 300 ч. эфира, промывают 10%-ным водн. р-ром K₂CO₃, сушат и перегонкой выделяют 204 ч. дикротиладипата, т. кип. 135–145°/0,2 мм, n_D²⁰ 1,4610. Аналогично получают дикротилоксалат (IV), т. кип. 109–111°, n_D²⁰ 1,4562. К смеси 435,6 ч. IV с 500 ч. CHCl₃ прибавляют 743 ч. 45%-ной CH₃COOH, оставляют на 2 дня, промывают последовательно лед. водой, холодным 20%-ным р-ром NaOH, лед. водой, фильтруют через Na₂SO₄, отгоняют CHCl₃ и получают бис-(2,3-эпоксибутил)-оксалат (V), т. пл. 102–108°. Аналогично получают бис-(2,6-эпоксибутил)-адипат (VI), т. кип. 170–174°/0,15 мм, n_D²⁰ 1,4605, бис-(2,3-эпоксибутил)-малеат (вязкая жидкость), бис-(2,3-эпоксибутил)-себацат, бис-(9,10-эпокситетрадецил)-сукцинат, бис-(2,3-эпоксибутил)-1,4-циклогександикарбоксилат и бис-(2,3-эпоксибутил)-фталат (VII). V нагревают при 65° в течение 10 час. с равным кол-вом этилендиамина в 100 ч. C₆H₆, смесь перегоняют и получают диоксидиаминоефир, образующий с янтарной к-той полимер. Аналогично получают диоксидиаминоефиры из других I. Смесь 50 ч. VI, 50 ч. янтарной ангидрида и 10 ч. диэтиламина нагревают до 80° и получают твердый полимерный блок. Таким же образом готовят полимер из VII. Приведен пример пластификации и тепловой и световой стабилизации поливинилхлорида при помощи VI.

Н. Маторин

78589 П. Получение низших алифатических надкислот. Филиппс, Фростик, Старкер (Préparation de peracides aliphatiques inférieurs. Phillips B., Frostick Frederick C., Jr., Starcher Paul S.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Франц. пат. 1116816, 14.05.56

Предложен 2-стадийный процесс получения надуксусной (I) и надпропионовой к-т действием O_2 (воздуха) на CH_3CHO (II) или C_2H_5CHO соответственно. В 1-й стадии, в результате окисления альдегида (III), в присутствии катализатора — соли Co, Cu или Fe (0,01%) или предпочтительно O_3 или при УФ-облучении получают соответствующий моноперацилат (IV) $RC(=O)OOH$ ($R=CH_3$ или C_2H_5), который во

2-й стадии разлагают на надкислоту (V) и III. Непрореагировавший III отгоняют в вакууме, причем остаток IV следует немедленно охладить до $\leq 0^\circ$ (во избежание бурной р-ции разложения его на 2 молекулы к-ты) или немедленно подвергать разложению на III и V, для чего IV контактируют при пониженном давлении и т-ре между -10 и $+5^\circ$ (1—3 часа) с катализатором этерификации (H_2SO_4 , $n-C_2H_5SO_3H$) или же нагревают без катализатора при $t \geq 50^\circ$, причем в обоих случаях следует быстро отделять отщепленный III, во избежание р-ции его с V с образованием к-ты. В снабженном распылителем (диффузором) стеклянном цилиндре смешивают 6 молей II с 88 г ацетона (VI), охлаждают смесь до -4° и при УФ-облучении распыляют внутри р-ра у самого дна цилиндра O_2 . При этом происходит экзотермич. р-ция с быстрым поглощением O_2 . Спустя 2 часа конц-ия IV достигает 46 вес.%, после чего в верхнюю часть цилиндра вводят свежую смесь II с VI указанного состава, одновременно удаляя окисленный продукт из низа цилиндра через отводную трубку, служащую также для поддержания жидкости в цилиндре на постоянном уровне. За 8 час. 10 мин. в цилиндр вводят 1074 г смеси II + VI, что соответствует 167 мл/час. За этот же период из цилиндра извлекают 1230 г смеси, содержащей 45% III, что соответствует 50%-ной конверсии. В течение всего процесса т-ру держат на уровне -4° . 375 г р-ра, содержащего 50,4 вес.% IV, полученного в результате окисления продажным O_2 300 г II в 100 г VI при т-ре от -5 до 0° и отгонки непрореагировавшего II при той же т-ре и давлении, постепенно сжижавшемся до 10 мм рт. ст., вводят по каплям в течение 2,75 часа в куб колонки, наполненной на высоту 121 см и снабженной сверху конденсатором, охлаждаемым водой, 1710 г этилбензола. При т-ре куба 70° и давл. 72—74 мм рт. ст., в конденсаторе получают 1001 г р-ра, содержащего 75 г I, что соответствует выходу 60% от IV. Приведены другие примеры (всего 15) получения I и надпропионовой к-ты. Я. Кантор

78590 П. Перекиси олефиновых соединений с длинными цепями. Суэрн, Колман, Найт (Peroxides of long-chain olefinic compounds. Swern Daniel, Coleman Joseph E., Knight Hogan B.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2750362, 12.06.56

Автоокисление ненасыщ. жиров и жироподобных материалов проводят в присутствии комплексобразующих в-в, которые дезактивируют следы обычно присутствующих в жирах металлов — ингибиторов автоокисления. 20 г метилолеата (I) и 0,0065 г (0,032%) H_3PO_4 (II) окисляют при 80° при УФ освещении. Через 72 часа в смеси находят 44,2% перекиси. Без II максим. содержание перекиси 30%. Аналогично окисляют I в присутствии аскорбиновой, фитиновой, лимонной к-т и 8-оксифинолина. Описано окисление других ненасыщ. жирных к-т и их производных. М. К.

78591 П. Способ получения альдиминов. Хори

(Method for preparing aldimines. Hauray Vernon E.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2765340, 2.10.56

Альдимины ф-лы $RN=CHR'$, где R и R' могут быть различными органич. радикалами, получают нагреванием альдимины с альдегидом, т-ра кипения которого выше, чем т-ра кипения альдегида, входящего в исходный альдимин (альдегид в процессе р-ции отгоняется). В некоторых случаях р-цию желательнее вести с катализаторами (минер. к-ты или кислые соли). 1 моль N-этилиден-1,3-диметилбутиламина смешивали с 1 молем изомасляного альдегида, причем начиналась экзотермич. р-ция. Т-ру смеси поддерживали такой, чтобы отгонялся образующийся ацетальдегид. Перегонкой реакционной смеси выделяли 0,6 моля N-изобутилен-1,3-диметилбутиламина. Аналогично получали N-пентилиден- и N-изогексилден-1,3-диметилбутиламины. Из N-пропилиден-1-октиламина с бензальдегидом получали N-(бензилиден)-октиламин, с толуоловым альдегидом — N-(толуилиден)-октиламин. Приведено еще несколько аналогичных примеров. Л. Макарова

78592 П. Способ получения оснований путем конденсации. Эндерс (Verfahren zur Herstellung von basischen Kondensationsprodukten. Enders Edgar) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 952634, 22.11.56

В-ва ф-лы $RN=CH-N(R')R''$ (I), где R — алкил или арил, R' и R'' — разные или одинаковые алифатич. остатки, R'' также могут входить в циклич. систему, содержащую гетероатомы O или N, получают при р-циях $RNCO$ (II) с диалкилформамидами в присутствии конденсирующего средства (сухого HCl-газа) при $100-150^\circ$. В качестве конденсирующих средств пригодны также HBr-газ, $ZnCl_2$, BF_3 , $AlCl_3$ и $SnCl_4$. В р-цию аналогичного типа вступают также диизоцианаты и в-ва, превращающиеся в условиях р-ции в II (N-алкили или N-арилкарбамилхлориды или эфиры, N,N-диалкил-N'-арилмочевины и бисульфитные соединения II). I применяют для синтезов красителей, фармацевтич. препаратов и других соединений. 120 ч. II, $R=C_6H_5$, насыщают при охлаждении сухим HCl-газом, к полученному $C_6H_5NHCOCN$ прибавляют 75 ч. $HCON(CH_3)_2$ (III) и нагревают с перемешиванием при 120° до прекращения выделения газов. Реакционную массу перемешивают с 200 ч. толуола, выливают в смесь льда с р-ром NaOH, толуольный слой высушивают и перегоняют. Получают 97 ч. I, $R=C_6H_5$, $R'=R''=CH_3$, т. кип. $130-135^\circ/12$ мм. Р-цию можно вести, насыщая смесь исходных продуктов HCl-газом при 120° . Аналогично насыщением смеси 50 ч. гексаметилендиизоцианата с 46 ч. III HCl-газом при $10-20^\circ$ с последующим нагреванием до $120-130^\circ$ получают 25 ч. в-ва ф-лы $[(CH_3)_2NCH=N-]_2(CH_2)_6$, т. кип. $180-198^\circ/12$ мм. Получены также I, $R=\omega$ -хлоргексил, $R'=R''=C_2H_5$, т. кип. $154-158^\circ/18$ мм, и $C_6H_5N=CH-NCH_2CH_2CH_2CH_2$, т. кип. $170-176/16$ мм.

М. Каплуш
78593 П. Способ получения симметричных двучетвертичных аммониевых соединений производных диэтилентриамин. Фрёммель (Verfahren zur Herstellung symmetrischer von Diäthylentriamin abgeleiteter diquaternärer Ammoniumverbindungen. Frömmel Helmut). Пат. ГДР 12734, 18.02.57

Указанные соединения общей ф-лы $R-N[CH_2CH_2N(R')(R'')(R''')X]_2$ (I), где X — галоид, R — алкил, R', R'' и R''' — одинаковые или различные простейшие алкилы (напр., CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , *изо*- C_3H_7), получают р-цией бис-(β-галоидэтил)-алкаламинов, с рассчитанным кол-вом третичного амина в закрытом сосуде. 0,1 моля хлоргидрата (II) бис-(β-хлорэтил)-метиламина растворяют в 60 мл спирта и нагрева-

ют в автоклаве при $\sim 100^\circ$ с 0,3 молями $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_5$. Р-ция заканчивается через 1 час. После отгонки избытка амина и р-рителя и перекристаллизации остатка получают Ia ($\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$; $\text{R}'''=\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{X}=\text{Cl}$), выход 70% (вместе с кол-вом, выделенным обработкой маточника от перекристаллизации), т. пл. 236—236,5° (неиспр.). Аналогично получают: из бромгидрата бис-(β -хлорэтил)-метиламина и $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_5$ — Ia, где $\text{X}=\text{Br}$, а из $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ и II — Ib ($\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{Cl}$). О. Чернцов

78594 П. Способ и аппарат для синтеза акрилонитрила из ацетилен и цианистого водорода (Procédé et appareils pour la synthèse du nitrile acrylique à partir de l'acétylène et de l'acide cyanhydrique) [Montecatini (Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica)]. Франц. пат. 1110081, 6.02.56

Р-цию C_2H_2 (I) и HCN (II) проводят в удлиненном реакторе при максим. мол. соотношении I:II = 1. Реактор заполнен катализатором (III), представляющим водн. р-р комплексной соли Cu^+ , напр. CuCl , и соли щел. металла или NH_4 , напр. NaCl , KCl , NH_4Cl , и нагретым до т-ры $\sim 80^\circ$. В удлиненную зону, являющуюся продолжением верха реактора, по трубе, введенной между этой зоной и реактором, поступает большой объем I, разб. N_2 , чем обеспечивается полнота р-ции, хорошее перемешивание III и увлечение газовой фазой образующегося акрилонитрила (IV). Приведена схема аппарата. Через аппарат, заполненный 600 л III, содержащего 40% CuCl , 20% NaCl и 7% KCl в водн. р-ре, подкисленном HCl , пропускали в течение 85 час. 8,5 кг/час паров II (что соответствует 14,2 г/л III), 5,3 м³/час I (измеренных при нормальных т-ре и давлении), что соответствовало 90% теоретич. кол-ва по отношению к II, ~ 90 м³/час I, разб. N_2 до $\sim 60\%$. Таким образом, соотношение I:II было равно 10. Т-ру III сохраняли на уровне 80—90°. В этих условиях газы при выходе из аппарата содержали 0,5—1 г II на 100 л. Средний выход IV составлял 14,35 кг/час, что соответствовало выходу в 86% от II или 81% от среднего расхода I в 8,7 кг/час. Приведен также пример, в котором, при снижении циркуляции III на $\sim 50\%$, выход IV составлял $\sim 94\%$. Я. Кантор

78595 П. Получение ненасыщенных алифатических нитрилов и катализаторы процесса. Хадли (Production of unsaturated aliphatic nitriles and catalysts therefor. Hadley David James) [The Distillers Co. Ltd]. Англ. пат. 744011, 25.01.56

Ненасыщенные алифатич. нитрилы (I) получают при р-циях α , β -ненасыщ. альдегидов или в-в, образующих эти альдегиды в условиях р-ции, с NH_3 и O_2 в присутствии катализатора (K) при 330—500°. Время контакта 0,1—20 сек. В качестве K применяют Mo или его соединения с примесью солей или гидроокисей щел. металлов на Al_2O_3 . I выделяют из реакционной смеси противоточной экстракцией водой или другими р-рителями с последующей ректификацией. Смесь 45 г активной Al_2O_3 (8—18 меш), содержащей $\sim 0,1\%$ связанного Na с р-ром 1 г NaOH в 30 мл воды высушивают при 80° и прокалывают при 1000°. К 32 г этого продукта прибавляют р-р 12 г молибдата NH_4 в 20 мл воды, 5 мл водн. NH_3 (уд. в. 0,88) и 5,5 мл 1 M р-ра H_3PO_4 и высушивают эту смесь при 80°. Через 14 мл этого K пропускают при 380° со скоростью 25 л/час смесь, состоящую из 2% акролеина (II), 2,4% NH_3 и 95,6% воздуха. Выходящие газы охлаждают разб. H_2SO_4 (к-той), промывают противоточком воды и водн. экстракт фракционируют. Получают акрилонитрил и HCN . Степень конверсии II, соответственно, 77 и 7%. Приведены результаты опытов с катализаторами, содержащими различные кол-ва связанного Na (0—11,6%), а также с катализаторами, активированными Na_2SO_4 и KOH . Н. Маторина

78596 П. Получение α -алкоксинитрилов. Танаона, Пирс (Preparation of alpha-alkoxynitriles. Tanoana Charles C., Pierce Leonard, Jr) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2794042, 28.05.57

α -Алкоксинитрилы получают при взаимодействии диалкилацеталей с безводн. HCN (I) при т-рах 50—200° и автогенном давл. в присутствии катализаторов типа Фриделя — Крафта или минер. к-т. Для предотвращения преждевременной р-ции и вследствие сильной ядовитости I смешение реагентов ведут при охлаждении на ледяной бане. В 3-л реактор загружают охлажденные до 0° 5,3 моля I и 8,03 моля дибутилацетала, добавляют 30 г 30%-ного р-ра BF_3 в эфире, реактор герметично закрывают и медленно нагревают до 150°, выдерживая затем при этой т-ре 13 час. Смесь охлаждают и переливают в другую емкость, содержащую 20 г Na_2CO_3 для нейтр-ции кислого катализатора, и перегонкой выделяют α -бутоксипропионитрил, т. кип. 88—89°/50 мм, выход 23,5%. Аналогично из 5,9 моля I и 5,9 моля диэтилацетала (3 часа, 108°) получают α -этоксипропионитрил, выход 23,6%, т. кип. 125—129°. Приведен пример получения α -метоксипропионитрила, т. кип. 175°/50 мм, выход 9%. Л. Макарова

78597 П. Способ получения трицианвинилового спирта, его солей с тяжелыми металлами и гидратов и способ применения солей тяжелых металлов в термочувствительных составах для покрытия. Миддлтон (Method of preparing tricyanovinyl alcohol and heavy metal salts thereof, heavy metal salts and hydrates of the alcohol and method of using the heavy metal salt as a heat recording coating composition. Middleton William Joseph) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2766135, 9.10.56

Трицианвиниловый спирт (I) получают гидролизом тетрацианэтилена (II) в слабокислом водн. р-ре при $\sim 20^\circ$. При нагревании р-ция ускоряется. Гидролиз при т-ре кипения позволяет легко удалить с парами воды образующийся HCN . I — сильная к-та, дает устойчивые кристаллич. гидраты (III) и соли с тяжелыми металлами (IV). IV весьма устойчивы к гидролизу, их применяют для сенсibilизации бумаги при термич. печати без применения типографских красок. В 600 ч. дистил. воды при pH 6,7 вносят 64 ч. порошкообразного II и смесь кипятят до полного растворения. Охлажденный при пониженном давлении водн. р-р I имеет pH 0,75. Проба р-ра, разбавленная в 10 раз, имеет pH 1,5 и при титровании р-ром NaOH показывает 0,0793 н. кислотность. Эта же проба, наполовину нейтрализованная 0,1004 н. р-ром NaOH , показывает pH 1,9, pH I в водн. р-ре $\sim 1,9$. Горячий водн. р-р I, полученный, как указано выше, из 256 ч. II, обрабатывают 220 ч. $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$. Р-р фильтруют и охлаждают. Кристаллы отделяют, промывают небольшим кол-вом воды и спиртом. Получают 306 ч. тетраметиламмониевой соли I (V), т. пл. 210—211° (из воды или спирта), выход 80%. Аналогично получают N-метилхинолиновую, т. пл. 134—136°, и хинолиновую соль I, т. пл. 131—132°. Р-р 100 ч. V в 396 ч. ацетона пропускают через колонну, содержащую промытый ацетоном амберлит IR-120-H в H-форме. Колонну промывают ацетоном, соединенные фильтраты упаривают в тоне N_2 и остаток кристаллизуют из воды. Получают 12 ч. тригидрата I (разл. $\sim 300^\circ$). 20 ч. V в 250 ч. теплой воды смешивают с р-ром 50 ч. AgNO_3 в 1000 ч. воды. Осадок отделяют и промывают водой. Получают 22 ч. Ag-соли I (VI), т. пл. $\sim 300^\circ$. Соль при нагревании разлагается с образованием рыхлой золь. К р-ру 678 ч. VI в 3130 ч. CH_3CN прибавляют 1470 ч. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Р-р смешивают с 20 000 ч. воды, осадок отделяют, промывают водой и перекристаллизовывают из воды. Получают 580 ч. дипиридилсеребряной соли I, т. пл. 120—122°. При р-циях водн. р-ра I с ацетатами Co и Zn

Танова,
Union Carb.
28.05.57

действии
ах 50—200°

ализаторов

для предот-

ствие силь-

ведут при

отрагиро-

Ф₂ в эфире,

нагревают

ре 13 час.

о емкость,

слобо ката-

пропионит-

Аналогично

часа, 108°

3%, т. кип.

этоксисоле-

Макарова

ового спир-

гидратов в

лов в тер-

Миддл-

alcohol and

ts and hyd-

the heavy

composition.

I. du Pont

10.56

гидролизом

р-ре при

Гидролиз

с парами

к-та, дает

ли с тяже-

к гидро-

бумаги при

их красок

и порошко-

о растворе-

ния водн.

а в 10 раз,

ОН показ-

наполовину

показывает

е. р-р I,

обработ-

охлаждают

им кол-вом

иламмоние-

е (спирта),

лихнолино-

Б I, т. пл.

ропускают

ацетоном

промывают

ют в томе

чают 12 ч.

о. тейной

00 ч. водн.

чают 22 ч.

евания за-

ру 678 ч.

C₂H₅N. Р-р

ют, пром-

оды. Полу-

пл. 120—

Со в Zn

получают Со- и Zn-соли I. При смешивании водн. р-ра I с карбонатами тяжелых металлов и упаривании полученных р-ров досуха получают IV. Этим методом получены IV со следующими катионами: Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Cr²⁺, Hg²⁺, Hg⁺, Cd²⁺ и Mn²⁺. Показано, что при конденсации CH₂(CN)₂ с NC-COOC₂H₅ в присутствии C₂H₅OK в качестве промежуточного продукта не образуется, как полагали Шенк и Финкель (App., 1928, 462, 158—173), К-соль I. Единственным и прямым продуктом этой р-ции является К-соль VII (VII — этилдицианоацетат) (VIII) т. пл. 302—305° (из воды). При р-ции VIII с H₂N(CH₂)₂NH₂ в 5%-ном водн. р-ре CH₃COOCu получают бис-этилендиаминмедную соль VII, т. пл. 257—260°. 1 ч. VI, 1 ч. 15%-ного р-ра поливинилового спирта в смеси спирта и воды (4:1) и 10 ч. летучего алифатич. спирта растирают в шаровой мельнице. Полученной суспензией опрыскивают неокрашенную бумагу и высушивают ее. Бумагу помещают в деревянный блок, покрытый замшей, и слабо прижимают к покрытой стороне в течение 1 сек. нагретый до 244° чистый латунный шрифт. Получают четкий черный оттиск. Вместо VI можно применять для этой же цели другие IV.

78598 II. Азонитрилы, содержащие β-оксикарбонилы в качестве заместителей. Хайсон, Шрейер (Azo nitriles containing betahydroxyalkyl substituents. Hysen Archibald Miller, Schreyer Ralph Courtenay) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2778818, 22.01.57.

Азонитрилы общей ф-лы R'(R'')(CN)C=N=CH₂-CH(R)OH (I) (R' и R'' — алкил с 1—7 атомами C; R—H или метил), применимые в качестве катализаторов или инициаторов полимеризации этиленовых соединений, получают напр., р-цией кетонов с β-окси алкилгидразинами в присутствии дианидов в водн. среде и последующим умеренным окислением полученных гидразонитрилов до I. К 3,95 моля 2-оксипропанона при 50—57° при размешивании в течение 90 мин. прибавляют 3,95 моля метилизобутилкетона, охлаждают до 20°, оставляют стоять 16 час., и перегонной выделяют соответствующий гидразон, выход ~96%, т. кип. 110—114°/5 мм. К 3 молям этого гидразона при 0°—20° прибавляют 3,6 молей HCN, через 4 часа переносят в охлажд. сухим льдом смесь 180 г CH₃COOH, 1140 мл воды и 1140 мл CH₂Cl₂, в течение 90 мин. при 0°—5° вводят 3,75 молей Cl₂, избыток Cl₂ в реакционной массе связывают прибавлением 10 г NaHSO₃, отделяют слой CH₂Cl₂, промывают водой и насыщ. р-ром NaHCO₃ и удалением CH₂Cl₂ выделяют 2-(β-оксипропанон)-2,4-диметилвалеронитрил, который очищают растворением в воде, извлечением C₆H₆ и удалением из экстракта р-рителя, выход 40%. Аналогично получают 2-(β-оксипропанон)-циклогексилкарбонитрил, 2-метилпропанонитрил, 2-этилбутиронитрил, 2-метилбутиронитрил и 2-этилкапроитрил. Приведены примеры полимеризации этилена и стирола. В. У.

78599 II. Синтез пептидных структур. Лундгрэн, Уолден, Роз (Synthesis of peptide structures. Lundgren Harold P., Walden Mayo K., Rose William Gordon) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2786049, 19.03.57.

При смешении соединений, содержащих —NH₂ и COOH-группы в спирт. р-ре в присутствии эфиров титановых к-т (перечислены алкил-, арил- и ариалкилортотитанаты, триалкилгидроортотитанаты, диалкил- и диарилметатитанаты), происходит конденсация этих групп с образованием связи —CO—NH— и отщеплением воды. Аминокислоты в этом случае реагируют обоими функциональными группами с образованием соответствующих дикетопиперазинов. Если же-

лательно получать линейные полипептиды, то соответствующие группы необходимо блокировать (защита, напр., карбоксил образованием металл. соли, а аминогруппу — ацилированием). 1 г глицилглицина и 25 мл тетрабутилоортотитаната (I) в 75 мл абс. спирта выдерживают с непрерывным перемешиванием при ~20° в течение 5 суток, осадок отделяют центрифугированием, промывают гексаном и перекристаллизуют из воды. Получают 0,07 г чистого дикетопиперазина (II). Аналогичный р-р исходных в-в кипятят 30 мин. и затем оставляют на 1 неделю при ~20°. Получают 0,2 г чистого II. 0,5 г гликокола (III) и 12,5 г тетра-(2-этилгексил)-ортотитаната (IV) нагревают в 37,5 мл изо-C₄H₉OH на паровой бане в течение 30 мин. и оставляют на 2 недели при ~20°. Осадок промывают спиртом и гексаном и получают 0,17 г II. 1 г III и 14 мл IV растворяют в 36 мл изо-C₄H₉OH и нагревают на паровой бане 30 мин. Затем добавляют 1,5 г Na-соли III и р-р перемешивают 1 неделю при ~20°. Осадок удаляют, к жидкости прибавляют 15 мл воды, спирт упаривают, подкисляют разб. HCl (к-та), осадок удаляют центрифугированием и после упаривания р-ра досуха получают 0,82 г продукта, содержащего 0,2 г диглицилглицина, 0,5 г глицилвалина и 12,5 мл I в 37,5 мл абс. спирта выдерживают при ~20° в течение 1 месяца. Смесь сушат на паровой бане, остаток экстрагируют спиртом, экстракт упаривают досуха и извлекают горячей водой. Упариванием водн. вытяжки досуха получают 0,12 г циклоглицилвалина. Л. М.

78600 II. Производные метилен-бис-(N-карбамилмидов) малеиновой кислоты. Тони, Келли (The methylenebis derivative of N-carbamylmaleimide. Tawney Pliny O., Kelly Robert J.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2745841, 15.05.56.

Метилен-бис-(N-карбамилмид) малеиновой к-ты ф-лы (O=CCH=CHCONCONH)₂CH₂ (I), являющийся

промежуточным продуктом для синтеза эфиров N-карбамилмалеиновой к-ты (II), применяемых для изготовления формуемых пластмасс и защитных пленок, получают р-цией N-карбамилмиды малеиновой к-ты (III) с параформальдегидом (IV), CH₂O или иным в-вом, выделяющим CH₂O. Исходный III получают по методу Снайтера циклизацией малеилкарбамида (V) с отщеплением воды под действием ангидрида монокарбонной алифатич. к-ты. К смеси 50 ч. V и 120 ч. лед. CH₃COOH постепенно при размешивании и т-ре 80° прибавляют 50 ч. (CH₃CO)₂O, горячий р-р фильтруют и охлаждением филтраты выделяют III, выход 92,5%, т. пл. 157—158°. К 3600 г конц. H₂SO₄ при размешивании и т-ре около —5°, прибавляют в течение 45 мин. 840 г III, а затем в течение 15 мин. 90 г IV, размешивают при 0° еще 2 часа, а затем выгружают на 9000 г смеси льда и воды и фильтруют. Продукт трижды промывают на фильтре лед. водой и сушат на воздухе; т. пл. ~170°, 345 г этого в-ва перекристаллизуют, растворяя при 100° в смеси 4000 г CH₃COOH и 400 г (CH₃CO)₂O. Выход I 22%, т. пл. 212—214°. Применение CH₂O вместо IV связано с большим теплообразованием в процессе р-ции, возникновением побочных р-ций и снижением выхода I. Смесь 5,84 г I, 50 мл CH₃OH и 0,27 г ZnCl₂ кипятят 2 часа, горячий р-р фильтруют и охлаждением филтраты выделяют 4,9 г кристаллич. метилового эфира II, т. пл. 170—171° (из воды; разл.). Аналогично получают н-бутиловый эфир II (т. пл. 119,5—120,5° из CH₃OH). Нагреванием (5 час.) на паровой бане смеси 5,84 г I, 7,5 г н-додецилового спирта, 0,3 г ZnCl₂ и 50 мл CH₃NO₂ получают н-додециловый эфир II, т. пл. 116—118°. В тех же условиях из пентаметилглицерола и I получается пентаметилглицероловый эфир II, т. размягч. и т. пл. 70—100°. О. Чернцов

78601 П. Способ получения эфиров хлорнитрокарбаминной кислоты. Томас (Process for the preparation of chloro-nitro-carbamic acid ester. Thomas George R.). Пат. США 2772306, 27.11.56

В-ва ф-лы $\text{ROOCCN}(\text{NO}_2)\text{Cl}$ (I), где R — алкил, арил или циклоалкил, получают при р-циях нитрокарбаматов с Cl_2 или с органич. или неорганич. гипохлоритами. I реагируют с этиленовыми соединениями по схеме $\text{I} + \text{CH}_2 = \text{CH}_2$ (II) $\rightarrow \text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{—N}(\text{NO}_2)\text{—COOR}$ (III). 0,1 моля этилнитрокарбамата смешивают с 0,12 моля $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ до полного растворения (работа с нитрокарбаматами требует осторожности!). Р-р охлаждают смесью льда с солью и вводят в сосуд II до давл. 4,5 кг, поддерживая его до прекращения поглощения II при т-ре 0—25°. Получают III (R— C_2H_5), т. кип. 85—90°/0,1 мм. Аналогично получают $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{NO}_2)\text{COOC}_4\text{H}_9$ (разл. при т-ре 100°/0,1 мм), III (R— $\text{n-C}_6\text{H}_{13}$), $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{NO}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$, т. кип. 95°/0,2 мм и этил-N-(2-хлорциклогексил)-N-нитрокарбамат (разл. > 100°/0,1 мм). Приведены способы получения I (R(C_2H_5)) с применением Cl_2 и NaOCl. Продукты присоединения I к этиленовым соединениям применяют как р-рители и в качестве добавок к дизельным топливам. М. Каплун

78602 П. Способ получения октахлортиофана. Инман (Process for producing octachlorothiophane. Inman Charles E.) [The Pennsylvania Salt Manufacturing Co.]. Пат. США 2746974, 22.05.56

$\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{S}$ (I) получают хлорированием тиофена (II) или его галоидопроизводных в присутствии J_2 при 40—180°. Хлорирование можно вести также и в среде галоидированных углеводородов. I применяют для борьбы с клещами и как промежуточный продукт. В смесь 126 г безводн. II с 10 г J_2 барботируют в течение нескольких дней Cl_2 . Сначала хлорирование идет с выделением тепла (16—42° при внешнем охлаждении). По окончании экзотермич. р-ции смесь нагревают при 50—80°. Процесс заканчивают при 125—160°. За время хлорирования в смесь тремя порциями вводят 37,5 г J_2 . Продукт р-ции растворяют в CCl_4 , промывают NaOH и водой, сушат и перегонкой в вакууме выделяют 63 г гексахлордигидротифена. В остатке 370,2 г сырого I, выход 68%, т. пл. 218—219° (из CH_3OH). Приведены способы получения I из дихлортиофена и из смеси гексахлорпроизводных II. М. Каплун

78603 П. α -Ненасыщенные β -тиоэфироальдегиды и их получение. Карнс, Сауэр (α -Unsaturated β -thioether aldehydes and their preparation. Cairns Theodore L., Sauer John C.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2776995, 8.01.57

Соединения ф-лы $\text{XR}'''\text{SC}(\text{R}')=\text{C}(\text{R}'')\text{CHO}$ (I) где R' и R'' —H или углеводородные остатки, R''' —двухвалентный углеводородный остаток, X—H, Cl или OH, получают при р-циях CO с алкинами и меркаптанами при 20—200° и давл. 1000—5000 ат в присутствии органич. и неорганич. перекисей или азосоединений. I применяют в качестве промежуточных продуктов. Сополимеры I с акрилонитрилом применяют для произ-ва волокна. В заполненный N_2 автоклав вводят 90 ч. $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{SH}$ и 2 ч. 1,1'-азодициклогексанкарбонитрила, автоклав закрывают, охлаждают до -78°, эвакуируют до 2—5 мм рт. ст., вводят 26 ч. C_2H_2 и соединяют с источником CO (давл. 1000 ат). В течение 15,5 часа автоклав нагревают с перемешиванием (т-ра 100—104°, давление CO 800—920 ат). Аналогичную р-цию проводят еще дважды. Соединенные продукты р-ции перегоняют и получают 22 ч. I, XR''' — $\text{n-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}'=\text{R}''$ —H (II), т. кип. 72—76°/2 мм, n_D^{25} 1,5451, $n_D^{10,5}$ ч. продукта, аналогичного II по УФ- и ИК-спектрам, с т. кип. 66—76°/2 мм, n_D^{25} 1,5283, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 114°. Описано получение II в других условиях, а также с применением в качестве катализатора перекиси ди-трет-бутила. Аналогично получают другие I (указаны XR''' , R' и R'' , т. кип. в °С/мм, n_D^{25} и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона): $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, H, H, 107—112/1,3, 1,6167, 157—160° (из ацетона); C_6H_5 , H, H, 157/18, 1,6201, 190—194° (из толуола); CH_3 , H, H, 110—118/92 (продукт загрязнения 1,2-ди-метилтио-этаном), 188—191° (из сд.), $\text{n-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5 , H, 140—167/2, 147—148°. М. Каплун

78604 П. 3-(1,2-дитианил)-алифатические кислоты и их эфиры. Буллок 3-(1,2-dithianyl)-aliphatic acids and their esters. Bullock Milton W.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2755288, 17.07.56

K-ты (и их соли и эфиры) общей ф-лы $\text{SCHR}^1\text{CHNR}^2\text{CH}(\text{S})(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (R^1 , R^2 и R^3 —атомы H, од-

наковые или различные алкилы и (или) арилы, а $n=0$ или небольшое целое число) получают окислением соответствующих дитиолов общей ф-лы $\text{HSCHR}^1\text{CHNR}^2\text{CH}(\text{SH})(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ в среде инертного р-рителя, в частности CHCl_3 (I) посредством O_2 , J_2 или (предпочтительно) водн. р-ра $\text{KJ} + \text{J}_2$. Исходные дитиолы получают обработкой тетрагидрофурановых к-т общей ф-лы $\text{OSCHR}^1\text{CHNR}^2\text{CHNR}^3\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (R^1 , R^2 , R^3 и

имеют вышеуказанные значения), HBr или другой галоидоводородной к-той, смесь $\text{KJ} + \text{H}_3\text{PO}_4$ или ацетилгалогенидом (CH_3COBr) с получением $\text{R}^1\text{CHXCHNR}^2\text{CHNR}^3\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, $\text{R}^1\text{CHXCHNR}^2\text{CHNR}^3\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (II) и $\text{R}^1\text{CHXCHNR}^2\text{CHNR}^3\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{COO}$

(III) в смеси с небольшими кол-вами изомерных продуктов, образующихся в результате миграции X^1 к любому смежному атому C (X—галогид, X^1 —галогид, OH или ацил), обработкой полученных в-в, которые можно предварительно очищать перекристаллизацией или вакуум-разгонкой (при этом, когда $n=2, 3$ или 4, соединения переходят в лактоны) тиомочевинной (IV) и гидролизом образующихся тиурониевых солей в дитиолы, причем, в случае присутствия значительных кол-в II и III, конверсию их в дитиолы проводят с помощью IV в присутствии галоидоводородной к-ты. Смесь 5 г γ -(2-тетрагидрофурил)-масляной к-ты, 10,5 г KJ и 9 г 95%-ной H_3PO_4 нагревали 3 часа с перемешиванием при 140—150°. После охлаждения и добавления достаточным кол-вом воды для перевода твердой фазы в р-р смесь экстрагировали дважды 25 мл эфира, объединенные экстракты высушивали над Na_2SO_4 и перегоняли. Получено 8,6 г желтого масла, по данным анализа, смесь 5-окси-8-йодкаприлового к-ты (V) и ее лактона (VI). Другой образец этого масла, полученного аналогичным путем, фракционировали на V и нейтр. VI, причем отношение V:VI было равно 5,1:3. При перегонке сырого продукта р-ции получен только VI, т. кип. 148—152°/0,1 мм. Р-р 35 г сырой смеси V и VI, 20 г IV и 45 г 50%-ной HCl кипятили 16 час., охлаждали, подщелачивали вновь нагревали несколько минут для гидролиза дитиурониевой соли, гидролизованый р-р подкисляли, экстрагировали 5,8-дитиолкаприловую к-ту I. Дитиол не выделяли и не очищали, а окисляли в р-ре I, γ -[3-(1,2-дитианил)]-масляной к-ты (VII) обработкой по каплям водн. р-ром KJ + J_2 . После разрушения избытка J_2 небольшим кол-вом р-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ отделения хлороформного слоя, сушки его над Na_2SO_4 и отгонки I получена маслянистая VII, т. кип. 152°/0,1 мм, n_D^{25} 1,549; приведен ИК-спектр VII. Приведен ряд других примеров, в том числе получение метилового эфира VII, β -[3-(1,2-дитианил)]- и β -[6-метил-3-(1,2-дитианил)]-пропионовых к-т. Продукты легко окисляются и при

учение П в качестве
Аналогично
R', т. е. н.
гидразона):
(из ацето-
из толуола);
1,2-ди-(ме-
H, C₆H₅, H,
М. Каплун
кислоты и
phatic acids
(American
7.56
SCHNR'CHN₂
омы H, оди-
рилы, а h-0
ислением со-
SCHNR'CHN₂
го р-ритае,
е или (пред-
е диэтилы
их к-т общей
1, R², R³ в л
или другой
-H₂PO₄ или
-N₂CHN₂ или
-R'CHN₂
-R²CHN₂CHON-
CH(CH₂)_nCOO

мерных про-
иригация X'
ид, X' -
-ых в-в, кото-
кристаллиза-
огда $\lambda = 2, 3$
-тиомочевы
тиуровые
состояния знача-
дители
продолжитель-
доводородной
осляной к-ты,
3 часа с пере-
дения и раз-
ла в переводе
вали дважды
высушивали
железото мас-
одкаприловой
образец этого
с, фракционе-
нение V:VI
ого продукта
-152% $\pm 0,1$ м.м.
45 $\pm 50\%$ -ной
дщелачивали
гидролиза ди-
подкисляя в
ту I. Дитио-
в р-ре I до
) обработкой
разрушения
 SO_3 , отделения
 SO_4 и отгонки
н SO_4 , 1 м.м. H_2O
н ряд других
2,0-гидроэфир
(2-дитианол)
являются и пр

минимизировать в качестве ингибиторов окисления, в частности масел, в которых они растворимы. Некоторые из них поддерживают рост простейших и бактерий. В частности VII поддерживает рост *Tetrahymena* и *Corynebacterium bovis*, стимулирует ранний рост *Streptococcus lactis* и подавляет токсич. действие α -COOH на *S. faecalis*. Я. Кантор

78605 П. Получение тиаминов. Пролл (Preparation of thia-amines. Proell Wayne A.) [Standard Oil Co.] Пат. США 2754328, 10.07.56

В-ва ф-л (RSC₂H₅)₂NH (I) и (RSC₂H₅)₃N (II), где R—первичный или вторичный алкил или арил, а также смеси I и II получают при р-циях меркаптанов с водн. CH₂O и NH₄X (X—остаток минер. или органич. к-ты) при т-рах 15–40° и рН 1–6. К р-ву 4 молей NH₄Cl в 800 ± 37%-ного формалина (10 молей) постепенно прибавляют 6,4 моля C₆H₅SH (т-ра ≤ 32°). Кристаллы отделили, обрабатывают водн. р-ром NaOH и получают 470 ± I, R—C₂H₅ (III) (масло). Аналогично (т-ра ≤ 32° и рН 4,0–4,5) получают II, R—n-C₄H₉, г. кпн. 115°/0,1 мм. Описаны опыты с различными соотношениями реагентов, при различных т-рах и рН, а также с различной продолжительностью во времени. Приведен пример термич. обработки III с образованием меркаптанов и политиаминов. При нагревании II политиамины не образуются. Описана р-ция H₂S с NH₄Cl и формалином. Продукт р-ции не идентифицирован. Приведены опыты с применением CH₃CHO и CH₃CH=CH—CHO вместо CH₂O. Р-ции в этих случаях не прошли. I и II применяют для добавок к смазочным маслам и в качестве ускорителей в резиновой пром-сти. Из I и (или) II и CH₂=CH₂O

могут быть получены детергенты. Соли I и II нерастворимы в воде и водой не смачиваются. Эти соли можно применять для гидрофобизации тканей и пористых материалов.

М. Каплун

78606 П. Способ получения новых тиурониевых солей. Бестиян, Тейлиг (Verfahren zur Herstellung neuer Thiuroniumsalze. Bestian Hervert, Theilig Gerhard [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Bruning]. Пат. ФРГ 955590, 3.01.57)

При р-циях 1,1,1,ω-тетрагаллоидалканов или 1,1,ω-тригаллоид-1-алкенов с тиомочевиной (I) получают соединения ф-л $\text{Cl}_3\text{C}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{S}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}\cdot\text{HX}$ (II) и $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{n-1}-\text{S}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}\cdot\text{HCl}$ (III), где $n=1-10$, $\text{X}=\text{Cl}$ или Br . II и III с $n=1,2,3$ — кристаллич. в-ва, с $n=4-10$ — мылоподобные в-ва, растворимые в воде. II и III — хорошие эмульгаторы и мягчители для галондиолитетрагидородов (в том числе для полихлорвинила). II и III применяют также для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве и для облагораживания волока. II и III можно получать также и из производных I (напр., из метилтиомочевин). 210 г 1,1,1,5-тетрахлорпентана и 76 г I в 250 мл спирта кипятят 8 час. Выпавшие по охлаждению р-ра кристаллы отделяют и перекристаллизовывают из воды. Получают II, $n=2$, $\text{X}=\text{Cl}$, т. пл. 170°, выход 94%. Аналогично получают и другие II и III (указаны n , X , т. пл. и выход). II, 3, Cl, 127°, 92%; II, 4, Cl, —; III, 2, Cl, 97°, 81%. Из этилтиомочевин получают хлоргидрат 2-(5,5,5-трихлорпентил)-меркаптоимидоадолина, т. пл. 164°, выход 84%. М. Капун

38607 П. Способ обработки продуктов, полученных в результате действия на органические вещества азотной кислоты или смесей концентрированной азотной и серной кислоты или концентрированной фосфорной и азотной кислот. Пако, Перрон (Procédé pour le traitement des produits résultant de l'action de l'acide nitrique ou de mélanges sulfonitriques ou phosphonitriques sur diverses substances organiques.

Paquot Charles, Perron Roger) [Centre National de la Recherche Scientifique]. Франц. пат. 4133025, 20.03.57

Продукты окисления обрабатывают в жидкой фазе р-рителем (CHCl_3 , I), получая две фазы. Первую фазу, содержащую органич. в-ва, р-ритель, частично HNO_3 , перегоняют для получения этих компонентов в чистом состоянии. Перегонкой второй фазы (содержит H_2SO_4 или H_3PO_4 , H_2O и HNO_3) выделяют H_2SO_4 или H_3PO_4 и HNO_3 . Предусмотрена новая аппаратура, позволяющая производить непрерывную обработку продуктов и рециркулировать I и часть H_2SO_4 . После обработки метилстеарата смесью $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ оставался продукт с составом (в вес. ч.): HNO_3 153, H_2SO_4 15, H_2O 25, органич. в-во 21. Эту смесь вводили в колонку для экстракции, где обрабатывали 1655 вес. ч. I. Нижний слой содержал в вес. ч. HNO_3 53, H_2SO_4 15 и исходной воды 25 и сливался через нижний край. Верхний слой, содержащий 21 вес. ч. органич. в-ва в 1775 вес. ч. нитрохлороформа (100 вес. ч. HNO_3 и 1655 вес. ч. CHCl_3), передавливали в следующий аппарат, где смешивали с поступающим туда нитрохлороформом из колонки рециркуляции. Внизу колонки находится 350 вес. ч. смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (237,5 вес. ч. H_2SO_4 и 112,5 вес. ч. HNO_3), которая поступает в дистилляционную колонку. Через верхний отвод выводится ~100 вес. ч. чистой HNO_3 , а в нижней части остается смесь 237,5 вес. ч. H_2SO_4 и 12,5 вес. ч. HNO_3 , которая направляется в бак для рециркуляции.

В. Курашев

78608 П. Гидролиз и высушивание алкоголятов алюминия перегретым паром. Гилберт (Hydrolyzing and drying aluminum alcoholates with superheated steam. Gilbert George R.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2776188, 1.01.57

При гидролизе алкоколятов металлов перегретым паром получают гели окислов металлов в высокодисперсной форме. Приведена технологическая схема процесса. 54 г Al с небольшим количеством HgCl_2 (0,0001 ч. на 1 ч. Al) в 2 л смеси $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ с нефтяной фракцией с т. кип. 148—204° (1:1 по объему) нагревают до кипения. По растворении всего Al получают р-р $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_3\text{Al}$ (I). Из 400 г сплава Zn/Al (54:46), 2500 г фенола с 1 г HgCl_2 получают смесь фенолятов Zn и Al (II). Аналогично получают смесь крезолятов Zn и Al (III). Нагретый до 93—148° р-р I распыляют в башне с противотоком пара (т-ра 121—260°). Выводящийся с паром $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ собирают и рециклизуют. Частицы Al_2O_3 с влажностью 15—25% собираются на две башни. Полученный продукт сушат и активизируют паром при 343—649° в течение 3—24 часов. Получают частицы Al_2O_3 размером 5—200 м. Для получения катализатора гидроформинга продукт может быть пропитан (до или после высушивания) р-рами, содержащими Mo или Cr. При смешивании продукта с силикагелем получают катализатор крекинга. Аналогично при гидролизе II и III получают алюминат цинка — катализатор ароматизации или гидроформинга. При гидролизе в описанных условиях смеси алкоколята Al с этилсиликатом (IV) получают высокодисперсную смесь Al_2O_3 с SiO_2 . Эту смесь применяют в качестве катализатора, носителя или адсорбента. Аналогично гидролизуют р-ры алкоколятов Al, содержащие нафтенаты, олеаты, пальмитаты, стеараты и другие соли Cr, Ni, Fe, Cu, Mn, Pb, Mo, Co и других металлов. Эти смеси могут содержать также IV. М. Каллун

78609 П. Способ получения алкил- или арилсиланов или силоксанов. Каутский, Зибель (Verfahren zur Herstellung von Alkyl- oder Arylsilanen bzw. siloxanen. Kautsky Hans, Siebel Doris, geb. Funnemann). Пат. ФРГ 959909, 14.03.57

алкил- или арилгалогенидсодержащих с силоксанами (I) (продукты гидролиза или продукты его окисления в жидкой и твердой фазе), не содержащими реакционноспособных атомов галогена при высокой т-ре с последующим гидролизом. К 190 г I в эфире добавляют р-р реактива Гриньяра (РГ) (из 240 г Mg и 1090 г C_2H_5Br). После удаления эфира смесь медленно нагревают на масляной бане до 140—145°. При 125—130° появляется густокоричневое окрашивание. Твердую смесь экстрагируют горячим C_6H_6 и гидролизуют разб. HCl. Бензол отгоняют и получают 150 г силианов. Разгонка в вакууме дает: 65 г $(C_2H_5)_3SiOH$ (II), т. кип. 60—65°/17—18 мм, 54 г $[(C_2H_5)_3Si]_2O$ (III), т. кип. 110—115°/16—17 мм, 13 г неидентифицированной фракции (IV) с т. кип. 150—155°/16—17 мм и 18 г неперегоняющегося масла (V). IV и V содержат 20% Si. Приведены еще 3 аналогичных примера обработки I с образованием II и III. 22 г I медленно в течение часа окисляют воздухом. РГ из 24 г Mg + 109 г C_2H_5Br в эфире смешивают с 350 мл ксилола и вводят окисленный I. Эфир удаляют, добавляют 450 мл ксилола и кипятят 15 час. После гидролиза разб. HCl получают 0,9 г II; 1,7 г III и 6—7 г сложных кремнийорганич. соединений.

Э. Гашинов

78610 П. Галоксифеноксисилоксаны. Меркер (Halophenoxysiloxanes. Merker Robert L.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2783262, 26.05.57

Полигалоксифеноксисилоксаны (или силаны), структурной единицей которых является группа $[R_nC_nH_{8-n-m}(R')_mOCH_2Si(R'')_4O]_{n-k-l}$, где R = галоксидрил, R' = Cl или Br, R'' = углеводородный радикал или галоксидрил, n = 0 или 1, m = 1—5, k = 1 или 2, l = 0—3, получаю при взаимодействии кремнийорганич. соединения, содержащего группу Si—CH₂X (X = галоксид) с соответствующим фенолятом щел. металла. Р-цию проводят при нагревании в р-рителе (диметилформамид (I), пиридин, эфир, углеводороды и ацетонитрил). Получаемые соединения применимы в качестве смазочных материалов и добавок к таким. 96 г пентахлорфенолята Na и 37 г бис-хлорметилтетраметилдидисилоксана кипятят в 150 г I в течение 1,5 час., NaCl отфильтровывали и после отгонки I получали 95 г кристаллич. бис-(пентахлорфеноксиметил)-тетраметилдидисилоксана (II), т. пл. 116,5—118°. При взаимодействии хлорметилгептаметилциклотетрасилоксана с трибромфенолятом Na получают трибромфеноксиметилгептаметилциклотетрасилоксан. II сополимеризуют с октаметилциклотетрасилоксаном (III) в присутствии катализич. кол-в H_2SO_4 , получая масла, пригодные для смазки трущихся стальных поверхностей (приведены кол-во III и II в г, взятые для полимеризации, и средний мол. вес получаемого масла): 81, 19, 3651; 76, 24, 2911; 73, 27, 2541; 68, 32, 2171; 62, 38, 1801. Получены также тетра-(2,4,6-трихлор-3,5-дибромфеноксиметил)-диметилдидисилоксан, пентахлорфеноксиметилхлорфенилоктадецилаллилсилан и продукт р-ции n-хлорфенола с полисилоксаном, содержащим группу —CH₂Cl.

Л. Макарова

78611 П. Кремнийорганические эфиры галоксифенольных кислот. Меркер (Halocarboxysilanes. Merker Robert L.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2783263, 26.02.57

Соединения ф-лы $(X_nC_nH_{8-n-m}COOCH_2)_mSiR''_4O_{n-k-l}$ получают и применяют аналогично галоксифеноксисиланам пат. США 2783262 (см. пред. реф.). 188 г К-соли 4,5-дихлорбензойной к-ты и 87 г симметрич. бис-хлорметилтетраметилдидисилоксана кипятят 2 часа в 55 г диметилформамида, после фильтрования и удаления р-рителя получают бис-(4,5-дихлорфенилкарбоксиметил)-октаметилдидисилоксана (I), выход 90%, т. пл. 55°. 1 моль I и 1 моль октаметилциклотетрасилоксана (II) сополимеризуют в присутствии 5 вес. %

конц. H_2SO_4 при ~20° в течение 24 час. и получают α,ω-бис-(4,5-дихлорфенилкарбоксиметил)-додекаметилгексасилоксан, $n^{25}D$ 1,4850, d_4^{25} 1,152, вязкость при 25° 31,2 сст. Аналогичной сополимеризацией I и тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксана получают соединение ф-лы $Cl_2C_6H_3COOCH_2Si(CH_3)_2O[Si(CH_3)_2(C_6H_4O)]_nSi(CH_3)_2CH_2OOC$ $C_6H_3Cl_2$ (III), $n^{25}D$ 1,5322, d_4^{25} 1,219 и вязкость при 25° 621 сст. Получены также бис-(2,4-дихлорфенилкарбоксиметил)-тетраметилдидисилоксан, его сополимеры с равномолекулярными кол-вами II или III ($n^{25}D$ 1,4850 и 1,5356, d_4^{25} 1,153 и —, вязкость при 25° 202 и 188 сст, соответственно), 4,5-дихлорфенилкарбоксиметилциклогексикоктадецилаллилсилан, тетра-(4,5-дихлорфенилкарбоксиметил)-диметилдидисилоксан, продукт конденсации Na-соли пентахлорбензойной к-ты с полисилоксаном (сополимер, в мол. % хлорметилдидиметилсилоксана 5, фенилметилсилоксана 94 и винилметилсилоксана 1) и n-хлорбензойной к-ты с сополимером, содержащим (в мол. %) хлорметилдидиметилсилоксана 1, диметилсилоксана 90 и хлорфенилдиметилсилоксана 9, и трибромфенилкарбоксиметилгептаметилциклотетрасилоксан.

Л. Макарова
78612 П. Цианизопропилсиланы. Кол (Cyanoisopropylsilanes. Cole Quintin P.) [General Electric Co.]. Пат. США 2776306, 1.01.57

α-Цианизопропилметилдихлорсилан (I) или его алкоксильные производные ф-лы $CNC(CH_3)_2Si(CH_3)_2X$, где X — атом галогена или низшая алкоксигруппа, получают взаимодействием изобутиронитрила и метилтрихлорсилана в безводн. среде в присутствии металлич. Na, при необходимости с последующим алкоксилированием полученных хлорпроизводных низшими спиртами (CH_3OH). При осторожном гидролизе алкоксипроизводных получают ди-(α-цианизопропил)-1,3-диоксидиметилдидисилоксан (III) ф-лы $[CNC(CH_3)_2Si(CH_3)_2O]_2O$. Напр., в смесь 450 ч. CH_3SiCl_3 и 69 ч. $(CH_3)_2CHCN$ вводят 23 ч. мелко нарезанного Na. После введения ~30% Na последний покрывается желтым налетом и начинается вытеснение (по выделению H_2) р-д-ца; оставшийся Na вводят в течение 4 час. при 50—60°, нагревают смесь при этой же т-ре 24 часа, отфильтровывают NaCl, промывают его CH_3SiCl_3 , фильтрат и промытую жидкость объединяют и перегонкой выделяют I, т. кип. 98—107°/49 мм. α-Цианизопропилметилдиметилдидисилоксан (III) получают этерификацией I метанолом в C_6H_5N + C_6H_6 , т. кип. III 81,0—81,5°/5 мм. Гидролизом III в строго нейтр. среде при 50° получают II в виде вязкой жидкости.

А. Казакова

78613 П. Получение диэтерифицированных фосфоновых производных полифункциональных органических соединений. Джонстон (Production of diesterified phosphono derivatives of polyfunctional organic compounds. Johnston Franklin) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2754319, 10.07.56

Фосфорсодержащие органич. эфиры, амиды, нитрилы и смешанные (напр., амидонитрилы) соединения общей ф-лы $(RO)_2P(=O)CY_2CHYR'$, где R — алкил, арил, аралкил, циклоалкил, алкенил, алкоксилалкил, арилалкоксилалкил, циклоалкоксилалкил и β-галоксидрил, R' — группы —COOR'' (R'' то же, что и R, за исключением арила) и Y — H, алкилы, арилы, а также R' и $(CH_2)_nR'$, где n = 1—5; причем по крайней мере один Y — R'; получают р-цией фосфоновых диафиров общей ф-лы $(RO)_2P(=O)H$ с эфирами, амидами, нитрилами, амидонитрилами и т. д. α,β-непредельных oleфиновых дикарбоновых к-т при т-ре ≤ 200° в присутствии щел. катализатора конденсации. Получаемые в-ва пригодны в качестве пластификаторов для винильных смол, добавок, придающих смолам устойчивость против воспламенения, а также в качестве промежуточных продуктов для синтеза других фосфорорганич. соединений. Исходные фосфорные ди-

получают диоксиметил-эфир при 25° I и тетра-ацетат солей H₂(C₆H₅)O₂, d₄²⁰ 1,219; также бис-(2,4-дихлорбензоил)-дициклопексанол-амин II — вязкость 4,5-дихлораллилметилсиланхлорбензойномол. % хлороксилоксана 94 знойной к-ты дихлорметиладхлорфенилбромсукцинат Д. Манарова Cyanoisopropyl Electric Co].

ли его алко-ушпа), гру-и метил-твисти метал-ных алкокси-х низших али-пропил) 1,3-NC(CH₃)₂SiCl₂ в 69 ч Na. После о Na. После о Na) р-ция; при 50–60°, отфильтро-грат и про-й выделяют метилдимет-метанолам Гидролизом т II в виде А. Казанов-х фосфоно-органиче-ction of di-lyfunctional lin) [Joun 319, 10.07.56], натрий-соединения R — анид, оксиалкил, галоидоалк-, за исклю-также R' й мере один дифинов ами, натри-льных эле-е присут-Получаемы ов для яч-м устойчи-в качестве других фос-орные де-

образуют по схеме $\text{PCl}_3 + 3\text{RON} \rightarrow (\text{RO})_3\text{P} + 3\text{HCl}$; $(\text{RO})_3\text{P} + \text{HCl} \rightarrow (\text{RO})_3\text{P}(\text{Cl})\text{H} \rightarrow (\text{RO})_2\text{P}(=\text{O})\text{H} + \text{HCl}$. К перемешиваемой смеси 1 моля дибутылфосфита (I) (194 г) и 5 г NH₂Na в колбе с обратным холодильником добавляли по каплям в течение 40 мин. 1 моль дибутималеината, поддерживая t-ру смеси ~50° охлаждением водой. После дополнительного перемешивания в течение 1,25 часа смесь охладили, нейтрализовали лед. CH₃COOH, фильтровали в перегонной filtrата выделяли дибутылловый эфир 2-(дибутилфосфоно)-янтарной к-ты (II), выход 85% т. кип. 190°/1,2 мм, n_D²⁰ 1,4440, d₄²⁰ 1,0309. Без приме-ти катализатора — NH₂Na выход очень мал. Очень хорошие результаты дает применение в качестве катализатора дибутылфосфита Na. 1 ч. металл. Na в растворе в 15 ч. I. Сначала t-ру поддерживали ~50° охлаждением, затем нагревали до полного растворения Na. После охлаждения (C₆H₅)₂PONa, выпавший в виде белого воскоподобного осадка, отделяли от избытка I. Исследовано влияние различных катализа-торов на выход II (приведены катализатор, его коэф-в и условия p-ции и выход в %): Na, 4, перемешивание и охлаждение 0,5 часа, 77,5; K, 4, то же 1 час, 84,2; Li, 4, перемешивание 1,75 часа, 50,5; NaNH, 4, то же 0,75 часа, 76,3; (C₂H₅)₂NH, 40 мл, 75° 1,25 часа, 68,7; нефтал-Na, 200 (получен из 5 г Na и 28 г нафталина в 200 мл тетрагидрофурана), охлаждение 1 час, 65,6; CH₃ONa, 6,4, нагревание 75° 2,5 часа, 54,3; CaO, 14, то же 2 часа, 11,1; изопропилат Al, 5, то же, 38,2. С H₂SO₄ в качестве катализатора p-ция не идет.

Указанными выше методами получены следующие эфиры замещенной янтарной к-ты (указаны эфиры, заместители в положении 2, n_D²⁰, d₄²⁰ и т. кип. в °С/мм ст.): диэтиловый (III), диэтилфосфоно (IV), 1,4398, 1,1332, 155/2,5; III, дибутилфосфоно (V), 1,4412 (20,5°), 1,0698, 172/1,7; дибутиловый (VI), диаллилфосфоно, 1,4680, 1,0954, 185/0,7; диаллиловый, V, 1,4568, 1,0755, 122/0,35; диметоксиэтиловый, диметоксиэтилфосфоно, 1,4550, 1,1990, 185/0,7; бис-β-хлорэтиловый, V, 1,4718, —, 195/0,4; VI, V и CH₃, 1,4465, 1,0267, 211/2,4; VI, дицикло-тексилфосфоно, 1,4707, 1,0745, 168/0,2; дициклогексило-вый, V, 1,4665 (при 30°), 1,0724, 145/1·10⁻³; VI, ди-тетрагидрофурфурилфосфоно, 1,4677, 1,1350, 156/1·10⁻⁴; ди-тетрагидрофурфурилфосфоно, V, 1,4682, 1,1338, 185/0,5; ди-2-этилгексилфосфоно (VII), IV, 1,4500, 1,0097, 156/1·10⁻⁴; VI, ди-2-этилгексилфосфоно, 1,4511, 0,9849, 170/0,2; VI, ди-n-октилфосфоно, 1,4498, 0,9812, 195/0,6; VII, V, 1,4512, 0,987, 185/0,3; VII, диметоксиэтилфосфо-но, 1,4538, 1,0405, 156/5·10⁻⁴; дифеноксиэтиловый, V, 1,4999 (при 30°), 1,2220 (30°/20°), 210/0,3; VIII, дицикло-тексилфосфоно, 1,4708, 1,025, 156/1·10⁻⁴; дибензилфосфоно, V, 1,5032 (здесь и далее n_D³⁰), 1,122, 156/13·10⁻⁴; VI, дибензилфосфоно, 1,4827, 1,040, 145/1·10⁻³; VI, IV, 1,4402, 1,068, 184—186/2,7; диметоксиэтиловый, IV, 1,4456, 1,165, 200/2,2; диметоксиэтиловый, диэтоксиптил-фосфоно, 1,4507, 1,159, 145—156/1·10⁻⁴; VI, диэтокси-этилфосфоно, 1,4451, 1,077, 145/1·10⁻⁴; ди-2-метил-циклогексанметилоый, V, 1,4681, 1,046, 156/2·10⁻⁴; VI, ди-2-метилциклогексанметилфосфоно, 1,4692, 1,045, 156/6·10⁻⁴; VI, дифенилфосфоно, 1,5043, 1,135, 149/5·10⁻⁴; ди-3-метоксибутиловый, V, 1,4462, 1,060, 156/2·10⁻⁴; VI, диизопропилфосфоно, 1,4373, 1,0376, 182/2,3; ди-2-метилциклогексильметилоый, V, 1,4681, 1,046, 156/2·10⁻⁴; диизобутилметилоый, V, 1,4437, 0,9637, 145/8·10⁻⁴; а также бисдиметиламид 2-(ди-бутилфосфоно)-янтарной к-ты, 1,4717, 1,079, 207/2,4; бисдибутиламид этой же к-ты, 1,4662, 0,980, 156/4·10⁻⁴; этиловый эфир 2-диан-3-фенил-3-(дибутилфосфоно)-пропионовой к-ты, 1,4870, 1,090, 149/0,05; и эфиры, дибутилфосфонотрикарбаллиловый к-ты: триэтиловый, 1,4488 (при 20°), 1,0953, 135/1·10⁻⁴; и трибутиловый, 1,4500 (при 20°), 1,0420, 171/1·10⁻⁴. В случае примене-

ния твердых исходных производных непредельных к-т р-цию ведут в р-ителе (C_6H_6 , диоксан, диметил-эфир этиленгликоля). Приведены данные по пластифицирующему действию полученных эфиров на сополимер хлористого винила и винилацетата (95:5) в сравнении с диоктилфталатом. Л. Макарова 78614 П. Получение дитерифицированных фосфоно-вых производных монофункциональных органиче-ских соединений. Джонстон (Production of di-esterified phosphono derivatives of monofunctional compounds. Johnston Franklin) [Union Carbide and Carbon Corp.], Пат. США 2754320, 10.07.56

Фосфорсодержащие органич. эфиры, амиды и нитрилы общей ф-лы $(\text{RO})_3\text{P}(=\text{O})\text{CR}^1\text{R}^2\text{CHNR}^3\text{R}^4$, где R — алкил, циклоалкил, арил, алкоксалкил, арилоксалкил и циклоалкоксалкил, R¹ — H, алкил, алкенил или арил, R² — H или алкил, R³ — COOR⁴, COONR⁵, или CN (R⁴ — алкил, циклоалкил, алкенил, арил, алкоксалкил, арилоксалкил и циклоалкоксалкил, R⁵ — H, алкил или арил), применимые в качестве пластификатора для винильных смол и производных целлюлозы, получают аналогично соединениям пат. США 2754319 (см. пред. реф.), с применением производных α,β -олефиновых монокарбоновых к-т. Получены следующие в-ва (приведены соединения, причем дибутилфосфоновый остаток обозначен ДБФ, выход в %, n_D^{20} , d_4^{20} и т. кип. в °C/мм рт. ст.): 3-ДБФ-пропионитрил, 74, 1,4418, 1,026, 157/1,8; бутиловый эфир 3-ДБФ-масляной к-ты, 81, 1,4427, 0,986, 185/1,8; 2-этилгексильный эфир 3-ДБФ-пропионовой к-ты, 87, 1,4444, 0,985, 189/1,5; бутиловый эфир 2-метил-3-ДБФ-пропионовой к-ты, 65, 1,4397, 0,999, 162/1,7; этиловый эфир 3-дициклогексилфосфонопропионовой к-ты, 73, 1,4700 (при 30°), 1,088, 149,5; бутиловый эфир 3-фенил-3-ДБФ-пропионовой к-ты, 86, 1,4779, 1,0407, 198/1,3; бутиловый эфир 3-ДБФ-гексен-4-овой к-ты, —, —, 0,997, 200/1,4; 2-этилгексильный эфир 3-дициклогексилфосфонопропионовой к-ты, —, 1,4723 (здесь и далее при 30°), 1,040, 145/6 · 10⁻⁴; 2-метил-3-ДБФ-пропионитрил, 87, 1,4388, 1,011, 157—164/3,4; 3-ДБФ-пропионамид, т. кип. 150/0,5, т. пл. 37°; метиламид 3-ДБФ-пропионовой к-ты, 60, 1,4580, 1,083, 180/3,2; бутиловый эфир 3-ди-(метоксэтил)-фосфоно-масляной к-ты, 67, 1,4421, 1,081, 120/0,5. К р-ру Са-соли дибутилфосфита, полученной кипячением в течение 13 час. 194 ч. дибутилфосфита и 15 ч. металличес. Са в СаН₂, добавляли 53 ч. акрилонитрила и смесь нагревали 2,5 часа при 90—100°. Затем подкисляли СН₃COOH, фильтровали, разбавляли дибутыловым эфиром, промывали водой и перегонкой выделяли с удовлетворительным выходом 3-ДБФ-пропионитрил. Д. Макаров

78615 П. Дитиофосфорные эфиры. Норман, Ле-Сьюр, Мэстин (Dithiophosphate esters. Norman George R., Le Suer William M., Mastin Thomas W.) [The Lubrizol Corp.]. Пат. США 2794041. 28.05.57

Соединения общей ф-лы $(RO_2)P(=S)SCR'R''CH_2CO_2CH_3$, применимые в качестве пластификаторов или добавок к смазкам, получают конденсацией дитиофосфатов ф-лы $(RO_2)P(=S)SH$ с α,β -непредельными кетонами типа $R'R''C=CHCOCH_3$. В ф-лах R — алкил, аралкил, арил, алкарил, R' и R'' — H или CH_3 . 0,56 моля окиси мезитила прибавляют по каплям к 0,5 моля O,O-бис-(2-этилгексил)-дитиофосфорной к-ты (I), причем за время прикапывания т-ра поднимается до 50°. Смесь затем перемешивают при ~ 20° в течение 9 час. до постоянной величины кислотного числа (~15), промывают 10%-ным избытком 1 н. р-ра КОН, водой, сушат безводн. $MgSO_4$ и перегонкой выделяют O,O-бис-(2-этилгексил)-S-(2-метил-4-оксопентил-2)-дитиофосфат, идентифицированный по элементарному анализу, выход 92%. Аналогично из I и бензальдефона получа-

ют *O,O*-бис-(2-этилгексил)-*S*-(1-фенил-3-оксобутил-1)-дитиофосфат, выход 100%, и из I и фурфуральацетона — *O,O*-бис-(2-этилгексил)-*S*-(1-α-фурил-3-оксобутил-1)-дитиофосфат, выход 100%. Л. Макарова

78616 П. Эфиры эпокси-фосфиновых кислот и галогенированные органические материалы, стабилизированные ими. Харди, Риц (Esters of epoxidized phosphonic acids and halogenated organic materials stabilized therewith. Hardy Edgar E., Reetz Theodor) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2770610, 13.11.56

Соединения ф-лы $R^1-(CHR^4)_n-CHCH(O)-(CHR^5)_m-$

—P(O)(OR²)OR³ (I), где R¹, R⁴ и R⁵ — H, алкил, циклоалкил, арил; R² и R³ — алкил, арил или металл, n = 0—8, m = 1, 2..., получают по р-циям: $A. R^1-(CHR^4)_n-CHCH(O)-(CHR^5)_mX + R^6OP(OR^2)OR^3 \rightarrow$

$I + R^6X$ (X — галоид); Б. $R^1-(CHR^4)_n-CH=CH-(CHR^5)_mX + NaP(O)(OR^2)OR^3 \rightarrow R^1-(CHR^4)_n-CH=CH-(CHR^5)_mP(O)(OR^2)OR^3 \rightarrow I$. P(OC₂H₅)₃ и эфиромидриды (II) нагревают при 135—154° до окончания р-ции с удалением C₂H₅Br и возвратом конденсата II, перегоняют и получают I, R¹ = R⁵ — H, R² = R³ — C₂H₅, n = 0, m = 1, т. кип. 101°/1,5 мм. Аналогично получают I, R¹ = R⁵ — H, R² = R³ — n-C₄H₉, n = 0, m = 1, т. кип. 149—151°/3 мм. 35 г дибутилового эфира 9,10-октадецифосфиновой к-ты (получен из октадецилхлорида и дибутилфосфата Na) с 40 мл 2 М р-ра надуксусной к-ты в CH₃COOH перемешивают 3 часа при 35°. К смеси прибавляют 75 мл C₆H₆ и 50 мл 15%-ного водн. р-ра NaCl, бензольный слой отделяют, трижды промывают р-ром NaCl и водой, высушивают и отгоняют C₆H₆ в вакууме (при 100°). Остаток содержит 33,4% I (R¹ = R⁴ = R⁵ — H, n = m = 8, R² = R³ — n-C₄H₉). I применяют для связывания HCl в диэлектриках и других композициях, содержащих галогид-органич. соединения, в качестве смазочных материалов, для пластификации синтетич. смол, как огнестойкий агент, как стабилизатор галогенированных полимеров и сополимеров и как промежуточный продукт для других синтезов. Приведен пример стабилизации полихлорвинила с помощью I. М. Каплун

78617 П. Фосфор- и серусодержащие продукты реакции карбонильных соединений и полиаминов. Эйделсон (Phosphorus and/or sulfur-containing reaction products of carbonyl compounds and polyamines. Adelson David E.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2760957, 28.08.56

Указанные соединения получают в две стадии. Сначала при взаимодействии 2—6 молей карбонильного соединения (КС) с 1—3 молями полиамина (ПА) в инертном р-рителе или без него при 80—180° в течение 4—24 час. с удалением образующейся воды получают промежуточный продукт (ПП). Этот ПП обрабатывают затем в самых различных условиях фосфорилирующим (POCl₃, PCl₃, PCl₅), осерняющим (H₂S, SCl₂, S₂Cl₂, тетра- и пентасульфид Na) или одновременно фосфорилирующим и осерняющим агентом (P₂S₅, P₄S₃ и т. п.). Получаемые соединения являются отличными противокоррозионными и противоокислительными добавками к смазочным маслам, они предотвращают образование лаковых пленок при применении этих масел, а также являются ценными составными частями тяжелых масел, моторных, дизельных, авиационных, синтетич. масел, турбинного масла, добавками к диоктилфталату и т. п. Кроме того они применимы в качестве противоокислительных добавок к жидкому топливу, СК и НК, восковым составам для покрытий и другим подверженным окислению органич. материалам. При получении ПП в качестве КС применяют насыщ. и ненасыщ. алифатич., ароматич.

и циклич. кетоны и diketоны, особенно с высоким мол. весом (напр., кубовый остаток после отгонки изофорона в процессе его получения, содержащий ≥18 атомов С). В качестве ПА применяют этилендиамин (I), полиэтиленполиамины, ароматич. и другие ПА. ~2 молей верхней фракции кубового остатка и 1 моль I кипятят в C₆H₆ с азеотропной отгонкой воды, оттитровывали отогнавшийся вместе с водой I, и это кол-во I добавляли в реакционную смесь. Р-цию продолжали до окончания выделения воды, C₆H₆ удаляли, непрореагировавший I отдували природным газом; в остатке — темно-коричневая масса с содержанием N ~3%. К 1 молю этого ПП медленно добавляли 2 моля P₂S₅ и нагревали при перемешивании 3 часа. Затем продукт р-ции экстрагировали смесью равных объемов метилэтилкетона и неароматич. углеводорода с т. кип. 73—117°, фильтровали, фильтрат упаривали и получали хрупкое темно-коричневое растворимое в масле в-во, содержащее (в %): S 9,8, P 7,8 и N 1,6. Приведено еще 14 примеров с применением в качестве КС кубовых остатков при получении диизобутилкетона и окиси мезитила, а также бензофенона, масляного альдегида, лаурилбензальдегида и фенилацетальдегида. З. Нудельман

78618 П. Восстановление перхлоруглеводородов. Баранаккас, Мак-Би (Chlorocarbon reduction and products thereof. Baranaukas Charles F., McBee Earl T.) [Pardue Research Foundation]. Пат. США 2767225, 16.10.56

Описан метод восстановления минер. к-той и металлом, расположенным выше N в ряду напряжения, группы —CCl₂— пятичленного цикла, содержащего ≥1 группировки —C=C—CCl₂ в группу —CH₂—. Кроме гексахлорциклопентадиена (I), который восстанавливается в 1,2,3,4-тетрахлорциклопентадиен-1,3 (II), такими соединениями могут служить (трихлорвинил)-пентахлорциклопентадиен (III), бис-(трихлорвинил)-тетрахлорциклопентадиен, три-(трихлорвинил)-трихлорциклопентадиен и тетра-(трихлорвинил)-дихлорциклопентадиен, получаемые по пат. США 2597016. 273 г I, 100 мл воды, 100 мл петр. эфира и 131 г гранулированного Zn перемешивают в 3-горлой колбе, прибавляя в течение 4 час. 6 н. HCl, пока почти весь Zn не исчезнет (т-ра смеси не должна превышать 65°). Смесь перемешивают еще 9 час., после чего органич. слой превращается в кашку кристаллов. Отделяют водн. слой, кристаллы отфильтровывают, перекристаллизуют из эфира и получают II, выход 29,7%, т. пл. 62—63°. II конденсируют с малеиновым ангидридом по Дильсу-Альдеру; гидролиз аддукта дал 1,4,5,8-тетрахлорбицикло(2,2,1)-5-тен-2,3-дикарбоновую к-ту, т. пл. 198—200°. К р-ру 200 г III в 1,5 л лед. CH₃COOH и 30 мл 50%-ной H₂SO₄ добавляют при ~20° несколько г Zn и, перемешивая, нагревают до 80°, после чего начинается экзотермич. р-ция (разогрев до 98°). Когда т-ра спадет до 85°, снова добавляют несколько г Zn и опять дают т-ре подняться до 98°. Это повторяют, пока не прибавят 165 г Zn. Продукты р-ции разбавляют водой, фильтруют, органич. слой отделяют, промывают водой, сушат и перегоняют, выделяя трихлорвинилтрихлорциклопентадиен, т. кип. 130—145°/18 мм. Р-р 816 г I в 200 мл ацетона обрабатывают 600 г SnCl₂·2H₂O. Получено 336 г кристаллов, т. пл. 215° (из эф.), содержание Cl 73,6%, что соответствует ф-ле C₁₀Cl₁₀H₂. Н. Дабатов

78619 П. Окисление насыщенных циклических углеводородов до гидроперекисей. Инос (Oxidation of saturated cyclic hydrocarbons to hydroperoxides. Enos Herman I. Jr.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2751417, 19.06.56

При окислении насыщ. циклич. углеводородов с помощью O₂ до гидроперекисей (ГП) введение 1·10⁻⁴—

0,1% мелкоизмельченных редких металлов значительно увеличивает скорость окисления. Р-цию проводят при 40—125° в водн. эмульсии с эмульгаторами или в безводн. среде. Для большей эффективности процесса прибавляют гидроокиси, карбонаты или бикарбонаты щел. металлов. В смесь 225 г *n*-ментана (I), 3,0 ч. ГП I, 45 ч. воды и 0,9 ч. Na_2CO_3 вводят при перемешивании O_2 (т-ра 115°). Через 20 час. содержание ГП в смеси не увеличивается. Прибавляют мелкоизмельченные Pt (0,001% на I) или Pd (0,001—0,0015%), после чего окисление идет со скоростью 3,7—5,1% в 1 час. К концу процесса в смеси находят 23,4—26% ГП I. Аналогично окисляют изопропилциклогексан, 1,4-диметилциклогексан, фенилциклогексан, декалин и бициклогексил. Приведены контрольные опыты окисления без катализаторов. М. Каплун

78620 П. Новые эфиры гексагидротетраоловой кислоты, способ их получения и области применения (Nouveaux esters hexahydrotétraliques, leur préparation et leurs emplois) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Франц. пат. 1125962, 12.11.56

Нейтральные *n*-гексильовый (I) и 2-этилгексильовый (II) эфиры гексагидротетраоловой к-ты (III) получают атерификацией III соответствующими спиртами известными методами. Смесь 130 вес. ч. $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$, 75 вес. ч. III (т. пл. 136°), 265 вес. ч. C_6H_6 (IV) и 5 вес. ч. чистой H_2SO_4 нагревают, отгоняя воду с IV, причем IV рециркулирует обратно в колбу, а вода накапливается в водоотделителе. После 7 час. нагревания отделяют 12 вес. ч. воды (по теории 13,5 ч.). Янтарножелтую гомог. массу в колбе забалтывают с 250 вес. ч. воды и 265 вес. ч. IV, декантируют воду, содержащую большую часть H_2SO_4 , остаток промывают сначала 150 мл 10%-ного р-ра Na_2CO_3 , потом водой до нейтр. р-ции, высушивают над Na_2SO_4 и перегоняют. Выход: 38 вес. ч. непрореагировавшего спирта и 95 вес. ч. I — бледно-желтого масла с т. кип. 222—225°/9—10 мм, d_{25}^{20} 0,980, n_D^{20} 1,4570, уд. сопротивление при 20° $1,6 \times 10^{11}$ ом/см²/см, $\text{tg } \delta$ 0,017 и К 4,4, обе величины для частоты в 1 Мгц. Аналогично получают II — бледно-желтое масло с т. кип. 230—235°/10—12 мм, d_{25}^{20} 0,960 n_D^{20} 1,4595, уд. сопротивление при 20° $2,8 \times 10^{11}$ ом/см²/см, $\text{tg } \delta$ 0,0033 и К 4,2 для частот в 1 Мгц. I и II нерастворимы в воде, растворимы в обычных органич. р-рителях. I по своему пластифицирующему действию на поливинилхлориды превосходит диоктилфталат. Кол-во вводимого пластификатора зависит от желательных качеств пластика и обычно составляет 25—40% от общего веса смеси. Приведены примеры пластификации поливинилхлорида.

Я. Кантор

78621 П. Способ получения полициклических двухосновных кислот. Унс, Мак-Эйтер (Process for preparing polycyclic dibasic acid. Wiese Herbert K., McAteer James H.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2781397, 12.02.57

Дициклопентадиендикарбоновую к-ту (I) и ее диалкилгомологи получают с высокими выходами взаимодействием циклопентадиена или алкилциклопентадиена со щел. металлом, в частности Na, измельченным до средней тонины менее 50 м, с последующим введением полученного металлч. производного алкилциклопентадиена в виде массы в инертном углеводороде, в частности ксилоле, в тот же инертный углеводород, насыщ. CO_2 в избытке против необходимого для карбоксилирования указанного металлч. производного. Карбоксилирование (с одновременной димеризацией) проводят при т-ре от 20 до 100° и давл. CO_2 от <0,07—7 ат. Приведены результаты опытов, в одних из которых массу циклопентадиенилнатрия (II) вводили при 20—44° в снабженный мешалкой реактор из нержавеющей стали, содержащий ксилол, насыщ.

CO_2 под разным давлением, а в других CO_2 непосредственно вводили под давлением в шлам II. Наилучшие результаты (до ~98 мол.%) как в отношении конверсии II, так в отношении селективного образования I получены в опытах с р-ром CO_2 . I применима в качестве модификатора алкидных смол, в качестве исходного продукта в произ-ве смазочных масел полиэфирного типа и в качестве ингредиента спец. консистентных смазок и исходного продукта других соединений. Эфиры ненасыщ. или полностью гидрированной I с высшими спиртами применимы в качестве р-рителей и пластификаторов для смол и покрытий.

Я. Кантор

78622 П. Способ получения ацетиленкарбинольного соединения (Procédé pour la préparation d'un composé d'acétylène — carbinol) [F. Hoffmann — La Roche & Cie (Soc. An.)]. Франц. пат. 1116344, 7.05.56

1-Окси-3-метил-5-(1'-окси-2',6',6' - триметилциклогексил)-пентен-2-ин-4 (I) получают переводом 1-окси-3-метилпентен-2-ина-4 (II) в инертном р-рителе, напр. эфире (III), с помощью, напр., 2 молей $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ или 2 молей CH_3MgI в соответствующее металлорганич. соединение, которое конденсируют с 2,6,6-триметилциклогексаном (IV) и гидролизом полученного конденсата. После отгонки непрореагировавшего II в вакууме I извлекают 75%-ным CH_3OH из петр. эф. (V). I кристаллизуется из V в 2 стереоизомерах, из которых наиболее трудно растворимый в V имеет т. пл. 75,5—76,5°, $\lambda_{\text{макс}}$ 228 м и $E = 14\,000$, а наиболее легко растворимый в V имеет т. пл. 88—89°, $\lambda_{\text{макс}}$ 228 м и $E = 13\,000$. I может служить полупродуктом в синтезе витамина А и каротиноидов. К р-ру CH_3MgI , полученному из 22 г Mg, 166 г CH_3I и 200 мл III, добавляют по каплям в течение 30 мин. при охлаждении и перемешивании р-р 39,6 г II в 100 мл III, кипятят 2,5 часа, охлаждают льдом, добавляют по каплям в течение 30 мин., не прекращая охлаждения, р-р 55 г IV в 100 мл сухого III, смесь нагревают 3,5 часа при т-ре бани 60°, выливают в смесь 80 г NH_4Cl и 500 г льда, добавляют 200 мл III и перемешивают с 5%-ной H_2SO_4 , до четкого разделения слоев, органич. слой промывают водой, высушивают над Na_2SO_4 , отгоняют III, остаток, с целью удаления непрореагировавшего II, нагревают при 80—85°/1—2 мм до полного удаления летучих и получают 45,5 г (47%) сырого I, который для очистки от IV растворяют в 500 мл V (50—70°), четырежды экстрагируют 500 мл 75%-ного CH_3OH , экстракты промывают V, обрабатывают 3 л воды, экстрагируют 2×750 мл V (50—70°), промывают водой, высушивают над Na_2SO_4 , отгоняют V и получают в остатке 32 г желтого вязкого масла, которое после нескольких часов стояния начинает кристаллизоваться. Кристаллич. масса содержит (по Церевитинову) 1,9 атома на 1 моль активного Н.

Я. Кантор

78623 П. Усовершенствования в области конденсации диалкилсукцинатов. Инграм (Improvements in and relating to the condensation of di-alkyl succinates. Ingram Donald William) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 742949, 4.01.56

Конденсацию диалкилсукцината (I) проводят контактированием его с алкоголем щел. металла (II), растворенном в соответствующем спирте (III), в присутствии разбавителя (IV) — алифатич., ароматич. или алициклич. углеводорода или же в присутствии избытка I при мол. соотношении I:II > 1:1. Р-цию проводят при т-ре между ~20° и т-рой кипения реакционной смеси, в случае применения ароматич. или алициклич. IV — при т-ре между т-рой кипения образующегося III и т-рой кипения IV, а в случае применения избытка I при т-ре между 80 и 140°. Продукт р-ции, ди-щел.-металлич. производное диалкилцикло-

гексациен-1,4-диол-2,5-дикарбоксилата-1,4, выпадает в виде тонкозернистого легко отделяемого осадка, а не в виде (как это обычно имеет место) лепешки. Жидкость над осадком образует 2 слоя — слой, состоящий из IV и непрореагировавшего I, и слой, состоящий из III и непрореагировавшего II. 1-й слой можно повторно использовать в следующей операции (или рециркулировать на 1-ю стадию в случае непрерывного процесса), а из 2-го слоя можно отогнать III и повторно использовать остаток II. 60 г Na вводили в 598,5 г CH_3OH в колбе емк. 5 л, добавляли 1813 г диметилсукцината (V), нагревали в атмосфере N_2 4 часа при 80–110°, отгоняли CH_3OH , фильтровали и осадок динатриевого производного диметилциклогексациен-1,4-диол-2,5-дикарбоксилата-1,4, $\text{CH}_3\text{OOC}=\text{C}(\text{ONa})\text{CH}_2\text{C}(\text{COOCH}_3)=\text{C}(\text{ONa})\text{CH}_2$ (VI), промывали

эфиром (удаление следов V), эфирный экстракт присоединяли к фильтрату и из этой смеси выделяли 1371,3 г непрореагировавшего V. Выход VI составлял 338 г (77% от израсходованного Na и 66% от прореагировавшего V).

Я. Кантор

78624 П. Полимеризация смесей алкинов и олефинов в ароматические углеводороды. Уитт, Картер (Polymerization of mixtures of alkynes and olefins to aromatic hydrocarbons. Witt Donald R., Carter Norman C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2781408, 12.02.57

Процесс полимеризации состоит в контактировании смеси алкинов с общей ф-лой $\text{HC}\equiv\text{CR}$, ($\text{R}-\text{H}$ или m -алкил, содержащий не более 8 атомов C, алкенил, циклоалкил, арил, алкарил, аралкил) и моно- или диолефина с катализатором, состоящим из Cr_2O_3 и носителя SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 и активированной глины (носитель может быть фторирован так, чтобы содержать небольшое кол-во связанного F), в условиях полимеризации при т-ре от -45 до +175° и давл. 28–56 ат. Смесь может состоять, напр., из C_2H_2 и C_3H_6 или из C_2H_2 и бутадиена, и содержать углеводородный разбавитель (напр., парафиновый углеводород с 3–12 атомами C). В случае применения разбавителя общая конц-ия алкина и олефина в смеси составляет 1–30 вес.%; боковые цепи в олефине не должны быть ближе, чем в положении 4 от двойной связи. В случае сополимеризации смеси C_2H_2 - C_3H_6 с углеводородным разбавителем соотношение C_2H_2 и C_3H_6 равно от 2:1 до 1:10 и общий вес их в смеси составляет 1–20%; применяемый Al—Si—Cr-катализатор содержит 0,1–10 вес.% Cr; контактирование проводится при т-ре от -45 до 175°, под давлением, достаточным для поддержания смеси, во всяком случае частично, в жидкой фазе, так, чтобы получить толуол (28–56 ат). Пример. При контактировании смеси, состоявшей (в мол.%) из 4,4 C_2H_2 , 4,6 C_3H_6 и 91 изобутана, при 90°, под давл. 42 ат в присутствии катализатора, содержавшего 2,5% Cr, был получен продукт, содержащий (в об.%) 85,8 C_6H_6 , 2,9 толуола и 11,3 других жидких продуктов.

Г. Марголина

78625 П. Способ введения в бензол и его гомологи аллильного радикала (Nouveau procédé d'allylation du benzène et de ses homologues) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1124561, 15.10.56

Введение в бензол и его гомологи радикала аллила (аллилирование) осуществляют взаимодействием ароматич. углеводорода с аллилборатом $\text{B}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_3$, в присутствии катализатора типа Фриделя-Крафта AlCl_3 , BF_3 и особенно FeCl_3 . Пример. К перемешиваемой смеси из 2340 ч. сухого бензола и 162 ч. порошкообразного безводн. FeCl_3 добавляли в течение 40 мин. при 25–35° 303 ч. триаллилбората. Нагревают 1 час при 70°, охлаждают, фильтруют и

промывают бензольный слой 2000 ч. воды; декантируют бензольный слой и сушат его безводн. Na_2SO_4 . При перегонке получают 209 ч. аллилбензола ст. кип. 155–156° при 740 мм и с n_D^{20} 1,5105. Е. Покровский

78626 П. Получение третичного бутилксилола. МакКоли, Лин (Tertiary butylxylene production. McCaulay David A., Lien Arthur P.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2756264, 24.07.56

1,3,5-трет-бутилксилол (I) высокой чистоты получают при взаимодействии ксилола (II) и моно- (III), ди- (IV) или три-трет-бутилбензола (V) или их смесью в соотношении ≥ 1 моля II на 1 алкильную группу бутилбензола при 0°–15° в присутствии 5–20 молей жидкой HF и 11,5 моля BF_3 на 1 моль II; продолжительность р-ции (в зависимости от т-ры) — от 5 мин. до 36 час. Р-цию проводят в отсутствие воды; в жидкой HF допустимо не более 2–3% воды. Приведена схема установки, основное оборудование которой состоит из: 1) снабженного теплообменником смесителя, куда поступают по одной линии охлажд. в отдельных теплообменниках до 0° смесь м-П (свежего и рециркулируемого) и IV в мол. соотношении II:IV = 2,4 и смесь свежей и рециркулируемой HF в кол-ве 9 молей HF на 1 моль II + IV, а по другой линии смесь свежей и рециркулируемого BF_3 в кол-ве 1,3 моля на 1 моль II; 2) реактора с перегородками, внутренним теплообменником и электрич. мешалкой (обеспечивающими гомогенность реакционной смеси и постоянную т-ру 15° по всему реактору), куда из смесителя после быстрого смешения поступает реакционная смесь с т-рой 15°, и где происходит образование комплекса I, содержащего 1 моль BF_3 и, по-видимому, 1 моль HF на 1 моль I, причем избыток BF_3 удерживается в кислой фазе, благодаря давл. ~ 7 ат в системе; 3) зоны разложения, куда поступает из реактора реакционная смесь, и где при 20° происходит под вакуумом разложение комплекса и отгонка HF и BF_3 , из которых, после конденсации паров HF в теплообменнике и разделения в сепараторе, BF_3 через верх сепаратора, а жидкий HF через низ его рециркулируют в смеситель; 4) ректификационной колонны, в которой поступающая из зоны разложения углеводородная смесь фракционируется на чистый I, C_6H_6 , непрореагировавший II, рециркулируемый на стадию смешения, и высококипящие донные продукты; продолжительность процесса до стадии ректификации ~ 40 мин.

Я. Кантор

78627 П. Способ получения индена из ацетилена. Ницше, Ридле (Verfahren zur Herstellung von Inden aus Acetylen. Nitzsche Siegfried, Riedle Rudolf.) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 959013, 28.02.57

Пары толуола (I) и C_2H_2 (II) в мол. соотношении 1:0,1–1:2 нагревают в течение < 1 сек. при 750–1000° и давл. < 100 мм рт. ст. Трубу из стали VA с внутренним диам. 34 мм и обогреваемым участком длиной 660 мм нагревают до 825°. После вакуумирования трубы и связанной с ней холодильной установки до давл. 35 мм рт. ст. через трубу пропускают при стабильном вакууме смесь из 92 л/час II (измерение объема при 20°/730 мм) и 191 г/час паровобразного I, что соответствует мол. соотношению I:II \approx 1:1,77. Смесь находится в нагретой зоне ~ 0,19 сек., после чего ее конденсируют сначала в водяном холодильнике, а затем в двух охлажденных до -80° конденсаторах. При фракционировании объединенных конденсатов, полученных в течение 4 час., получено при т. кип. 64–76°/14 мм 33 г индена, d_4^{20} 0,995, n_D^{20} 1,5721; остаток — 9,5 г. С учетом отложения сажи в трубе (~ 1 г) кол-во прореагировавшего I составляет 6% от пропущенного, а выход индена составляет 76% от прореагировавшего I. Непрореагировавшие I и II можно реци-

ды; деаанти-
одн. Na_2SO_4 .
ола с т. кип.
Покровская
олола. М. а. н.
production.
г Р.) [Stan-

тоты полу-
моно- (III),
V) или их
алкильную
присутствии
на 1 моль
стимости от
ят в отсут-
более 2—3%
ное оборудо-
теплообмен-
ной линии
до 0° смесь
в мол. соот-
циркулиру-
+ IV, а по
уемого BF_3
ора с пере-
и электр.
и реакцион-
реактору),
ния посту-
происходит
моль BF_3 и
ем избыток
даря давл.
куда посту-
де при 20°
лекса и ота-
ции паров
раторе, BF_3
из низ его
икационной
разложения
чистый I,
руемый на
ые продук-
ректифика-
Я. Кантор
ацетилен.
ellung von
iegfried,
m. b. H.)

отношении
при 750—
гали VA с
участком
кумирова-
установки
скают при
(измерение
разного I,
 $\approx 1:1,77$.
сек., после
олодильни-
конденсато-
конденса-
при т. кип.
5721; оста-
бе (~1%)
от пролу-
прореаги-
кно рецир-

жулировать. Во избежание чрезмерного накопления H_2 в отходящих газах при рециркуляции из части потока абсорбируют H_2 , а H_2 сдувают. Приведен ряд других примеров.

78628 П. Конверсия метилнафталинов. Кунрадт, Лиман (Conversion of methylnaphthalenes. Coop-gadt Harry L., Leaman Wilbur K.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.] Пат. США 2774801, 18.12.56

При нагревании метилнафталинов в атмосфере H_2 до т-ры 538—621° в присутствии Cr- или Mo-катализатора (давл. 3,5—140 ат, время контакта 1—1000 сек.) получают нафталин (I) и углеводороды ряда бензола. В качестве носителя катализатора применяют окислы Al, Zr, Zn, Mg, Ti, Si и Th. Описана аппаратура для проведения р-ции. 2-метилнафталин (II) и H_2 (молярное соотношение 1:4,9) контактируют с Cr-Al-катализатором в течение 4 сек. под давл. 0,35—0,7 ат при 600°. Состав катализатора 32% Cr_2O_3 и 68% Al_2O_3 . Получают смесь, состоящую из 42% I, 38,2% кокса, 13,2% газа и 2,5% легких фракций. Описано дегидрирование II в различных условиях. Описано также дегидрирование смеси изомерных диметилнафталинов.

М. Каплун
78629 П. Термическое дегидрохлорирование гексахлорциклогексанов. Шмиц (Thermal dehydrochlorination of benzene hexachloride. Schmitz Fred W.) [Commercial Solvents Corp.] Пат. США 2768216, 23.10.56

Полихлорбензолы, содержащие 2—5 атомов Cl, получают непрерывным термич. дегидрохлорированием немонокисных изомеров гексахлорциклогексана (I), остающихся после выделения γ -изомера. Процесс проводят под давл. 2—10 ат, пропуская смесь I и жидких полихлорбензолов, преимущественно трихлорбензола (II), в виде р-ра или кашицы через нагретый до 300—650° реактор, который представляет собой U-трубу (диам. 50,8 мм) из нержавеющей стали длиной 1397 мм, наполненную кольцами Рашига из того же материала и погруженную в баню из расплавленного NaOH. Свободный объем реактора 0,264 л. В этом реакторе проведено 5 опытов по дегидрохлорированию смеси 40% I и 60% II при 3 ата, 502—506° и времени пребывания 3,6—10,8 сек. Органич. продукты конденсировали охлаждением водой, HCl (газ) поглощали в водяном скруббере. Перегонкой органич. продуктов выделено (в %): II 81,4—83,0, дихлорбензолы 7,3—9,7, высококипящие 5,8—7,4, HCl 0,3—0,6, влага 0,2. Потери 2,6—4,6%. Выход II 87—90%; выход HCl 98,9—105,0 мол. %. В произ-ве концентрата γ -изомера I получают побочный продукт — масло, кристаллизующееся после нескольких дней стояния и содержащее (в %) α -I 6—11, γ -I 8—20, δ -I 38—53 и гексахлорциклогексан 25—35. 40 кг 50%-ного р-ра этого масла в продуктах дегидрохлорирования нагревают в реакторе при 3 ата и 500° (время пребывания 10 сек.). Получено 25,8 кг органич. в-в, состоящих из (в %): II 84,2, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ 9,2 и $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$ 6,6.

Н. Дабагов
78630 П. Получение гексахлорбензола. Мак-Кой, Инман (Preparation of hexachlorobenzene. McCoy George, Inman Charles E.) [The Pennsylvania Salt Manufacturing Co.] Пат. США 2778860, 22.01.57

C_6H_6 (I) или хлорбензолы (II) с числом атомов Cl < 6 хлорируют в присутствии активированного C (III) при 230—500° избытком Cl_2 [против необходимого для получения C_6Cl_6 (IV)]. Хлорирование I предпочтительно проводить в 2 стадии, сначала до получения низкохлорированных производных I, затем после отделения HCl (V) в другом реакторе для получения IV. Исходным продуктом может служить также $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6$ (VI), который в присутствии III обрабатывают Cl_2 при $\geq 190^\circ$ в кол-ве $\geq 1,5$ моля на 1 моль VI, в частности при

230—500°, с целью дегидрохлорирования VI и дальнейшего истощающего хлорирования. VI можно хлорировать в смеси с I или II. Этот процесс можно проводить непрерывно, для чего одну часть смеси VII пропускают через содержащий III реактор при 190—230° для дегидрохлорирования VI в $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ (VII) и V и одновременно другую часть смеси пропускают через 2-й, также содержащий III, реактор при 230—500° вместе с избытком Cl_2 , после чего продукты р-ции из 2-го реактора (IV, V и Cl_2) охлаждают с целью конденсации IV, а V и Cl_2 рециркулируют в 1-й реактор, где введенный Cl_2 реагирует с частью VII, образуя смесь II с ≥ 3 атомов Cl в молекуле, которые, после отделения от V, направляют на стадию смешения с VI для получения смеси, направляемой частично в 1-й, частично во 2-й реактор, как описано выше. Приведены схемы технологич. процесса получения IV из I и из VI. В служившую реактором вертикальную колонну длиной ~915 мм и диам. ~20 мм с набивкой из шариков III (Колумбия, марка SXW) вводили через верх I и избыток Cl_2 при постоянной т-ре ~250°. Из нижней части колонны сублимировал IV, который собирали в спец. камере. Полученный IV обладал т. пл. 227—229°, что указывает на высокую его чистоту. Аналогично в той же колонне из VII при 300° и из α - и β -VI при 350° получен IV с той же т-рой плавления, выход 95,4%.

Я. Кантор
78631 П. Производство фенолов. Файлар (Manufacture of phenols. Filar Leo J.) [Herculs Powder Co.] Пат. США 2744143, 1.05.56

При получении фенола (I) (или крезолов) кислотным разложением гидроперекисей (ГП) II (II — кумол) (или цимолов) реакционную массу, содержащую смесь II, I, ацетона и H_2SO_4 , нейтрализуют эквивалентным кол-вом 10—60%-ного водн. р-ра фенолята Na (III). При этом избегается образование гелеобразных осадков, имеющее место при нейтр-ции твердыми едкими щелочами или их водн. р-рами, и облегчается фильтрование массы. 1000 ч. II окисляют O_2 (в непрерывном процессе) при 130°. Смесь, непрерывно выводимую из реактора и содержащую 25,3% ГП II, смешивают со 100 ч. ацетона, содержащими 1,26 ч. 80%-ной H_2SO_4 , нагревают при 95—100° до полного разложения ГП, смешивают с 25 ч. 10%-ного р-ра III, фильтруют, отгоняют, при атмосферном давлении, ацетон и часть I, затем, при 100 мм рт. ст., остаток II и α -метилстирол, остаток фракционируют, выделяя ~140 ч. практически чистого I. Азеотроп I — α -метилстирол непрерывно экстрагируют 4%-ным р-ром NaOH (155,6 г-экв/час), получая р-р 147 г-экв III и 8,6 г-экв NaOH. Аналогичной обработкой азеотропа I — ацеофенон р-ром NaOH (492 г-экв/час) получают р-р 402,4 г-экв III и 89,6 г-экв NaOH. Смесь этих р-ров, содержащую 549,4 г-экв III и 98,2 г-экв NaOH, используют для непрерывной нейтр-ции реакционной массы от разложения ГП II. Приведен пример получения п-крезола.

О. Чернцов
78632 П. Способ получения поли-(оксарила)-алканов и новые продукты, полученные по этому способу. Холм, Смит (Process for the production of poly(hydroxyaryl) alkane compounds and new products thereof. Holm Roy T., Smith Curtis W.) [Shell Development Co.] Пат. США 2779800, 29.01.57

Способ касается получения α , α -ди-(оксарила)-алканов (I), α , α -ди-(оксарила)- ω -оксисалканов (II) и α , α , ω , ω -тетра-(оксарила)-алканов (III) и их оксипроизводных. I получают взаимодействием 2—10-кратного кол-ва (против стехиометрически необходимого) фенола, содержащего ≥ 1 атомов H в фенольном ядре, с 1 молем линейного α , β -этиленового эфира в присутствии 0,25—1 моля сильной к-ты на 1 моль эфира. II получают действием фенола в том же мол. соотно-

шении и с тем же кол-вом катализатора на циклич. α, β -этиленовые эфиры общей ф-лы $R^1C=CR^2-R_{n-1}-$
 $-CR^3R^4CR^5R^6-O$ (IV), где R — незамещ. или замещ.

2-валентная углеводородная группа, R^1-R^6 — атомы H или 1-валентные незамещ. или замещ. углеводородные радикалы, а $n-1$ или 2. Размыкание эфирного кольца происходит по связи между атомом O и ненасыщ. атомом C с образованием II общей ф-лы $(HOAr)_2 \cdot CR^1CHR^2-R_{n-1}-CR^3R^4CR^5R^6-OH$ (Ar — арилен). В случае эфиров общей ф-лы $R^1C=CR^2-R_{n-1}-CR^3=$
 $=CR^4-O$ (производные γ -пирана) образуются с выде-

лением воды III ф-лы $(HOAr)_2CR^1CHR^2-R_{n-1}CHR^3 \cdot CHR^4(ArOH)_2$. III дают также в указанных условиях IV, у которых радикал R^5 или R^6 представляет группу $-XR^7$ или $-R^mCOR^8$, где X — O, S, Se или Te, R^7 — незамещ. или замещ. углеводородный радикал или ацилосигруппа, представляющая остаток алифатич. или ароматич. монокарбоновой к-ты с 1—18 атомами C, R^8 — незамещ. или замещ. 2-валентная углеводородная группа, R^9 — H или незамещ. или замещ. углеводородный радикал, а $m=0$ или 1. Р-цию активируют небольшие добавки меркаптанов ($\sim 0,01-0,2$ моля на 1 моль аф.). Р-цию проводят в р-рителе или в избытке жидкого фенола. По завершении р-ции (продолжительность ее 0,5—4 часа) летучий катализатор отгоняют, нелетучий нейтрализуют, а продукт р-ции выделяют отгонкой под вакуумом или кристаллизацией. Полученные в-ва применимы в качестве полупродуктов в органич. синтезе, в частности в произ-ве поверхностноактивных в-в. 1,1,6,6-тетра-(4'-оксибензил)-2-оксигексан (V) получен добавлением 3,4-дигидро-1,2-пиранкарбоксальдегида-2 при 40—45° к 10 мол. эквивалентам C_6H_5ON (VI), насыщ. HCl. Сильно экзотермич. р-ция протекала весьма быстро. Избыток VI, HCl и воду удаляли перегонкой до конечной т-ры 185°/1 ат. Выход светлоресного продукта несколько превышал теоретич. выход V. Он обладал ОН-числом (ГЧ) 0,86 против вычисленного 0,952 для $C_{30}H_{30}O_5$. Аналогично из α -нафтола получен 1,1,6,6-тетра-(4'-оксинатил)-2-оксигексан, из м-крезола и 5-метил-3,4-дигидро-1,2-пиранкарбоксальдегида-2 — 1,1,6,6-тетра-(2'-метил-4'-оксибензил)-2-оксигексан и из м-хлорфенола и 3,4-дигидро-1,2-пиранкарбоксальдегида-2 — 1,1,6,6-тетра-(2'-хлор-4'-оксибензил)-2-оксигексан. Описано также получение 1,1,5,5-тетра-(4'-оксибензил)-пентана (ГЧ 0,908) и гексана, 1,1,4,4-тетра-(4'-оксибензил)-2-этилбутана, 1,1-бис-(4'-оксибензил)-5-оксипентана (ГЧ 1,109), 1,1-бис-(4'-оксибензил)-2-метил-5-фенил-5-оксигексана, 6,6-бис-(2'-метил-4'-оксибензил)-2-метил-2-оксикапроновой к-ты, 1,1-бис-(4'-оксибензил)-5,7,7-триметил-5-оксипентана и 2,2-бис-(4-оксибензил)-пропана, т. пл. 150—151°. Н. К.

78633 П. Выделение нафтохинона из сырого продукта, содержащего фталевый ангидрид и нафталин. Сейуорд (Recovery of naphthoquinone from crude product containing phthalic anhydride and naphthalene. Sayward John Mayhew) [American Cyanamid Co.], Пат. США 2783251, 26.02.57

Нафтохинон (I) выделяют из сырого продукта, получаемого каталитич. окислением паров нафталина (II) воздухом и содержащего $\sim 48-60$ вес.% фталевого ангидрида (III), $\sim 20-29$ вес.% II, остальное — в основном I, смешивая сырой продукт при 80—90° с водой в кол-ве, достаточном для перевода III во фталевую к-ту (IV) и получения 75—100%-ного р-ра IV, в результате чего реакционная смесь разделяется на 2 слоя — воды, содержащий большую часть IV и $< 3\%$ I (кол-во которого в водн. фазе повышается с повышением т-ры воды $> 90^\circ$), и органич. состоящий из I + II ($\sim 1:1$). Из органич. слоя I выделяют перегон-

кой или экстрагированием; в разделении компонентов нет необходимости, когда I подлежит переработке на антрахинон путем взаимодействия с бутадиеном. Из водн. слоя IV может быть выделена кристаллизирующаяся при охлаждении. Кристаллы содержат небольшое кол-во I, который можно выделить экстрагированием, напр. $CHCl_3$. Приведены кривые и таблицы, характеризующие содержание I в водн. слое в зависимости от т-ры воды и конц-ии IV, состав органич. фазы (мол. соотношение I:II) в зависимости от т-ры и растворимости в воде I, IV и I + IV при 30—90°. Я. Кантор

78634 П. Производство бетанафтола. Шёффел, Бартон (Production of beta-naphthol. Schoeffel Eugene W., Barton Daniel M.) [Sterling Drug Inc.], Пат. США 2760992, 28.08.56

β -Нафтол (I) получают сульфированием нафталина (II) H_2SO_4 и обработкой продуктов сульфирования паром для гидролиза α -нафталинсульфокислоты (α -III). Кислую смесь, содержащую β -III, H_2SO_4 и воду, обрабатывают при 140—160° и давл. > 2 атм р-ром NaOH, полученную суспензию Na-соли β -III гидролизуют при 360—370°, полученный I выделяют и гранулируют нагреванием в воде. NaOH можно заменить КОН или LiOH. Прилагается принципиальная схема процесса, который можно оформить как непрерывный. После обработки продуктов сульфирования II острым паром получают смесь из 63% β -III, 7,7% H_2SO_4 , 2,2% нерастворимого в щелочи в-ва и 27,1% воды. К нагретой до 140° смеси 236 г 50%-ного NaOH и 101 г воды, находящейся в автоклаве с быстроходной мешалкой и паровой рубашкой, медленно прибавляют при энергичном перемешивании 261 г сульфосмеси. Охлаждая, поддерживают т-ру 140—160°. Добавив всю сульфосмесь, медленно охлаждают до 80° при умеренном перемешивании. Получают 598 г жидкой суспензии, которую вводят в сосуд, где под высоким давлением нагревают 1 час при 360° с перемешиванием. После охлаждения (весь рабочий цикл 2,25 часа) смесь разбавляют 925 мл воды и фильтруют. Осадок промывают 100 мл воды и промывные воды присоединяют к основному фильтрату. Суспензию на воздухе остаток (9,5 г) содержит 50% II. В фильтрат при перемешивании пропускают 32 г SO_2 , нагревают до 93°, причем выпавший I плавится. Энергично перемешивая, смесь охлаждают до 25°, отфильтровывают I, промывают 200 мл воды, присоединяя промывные воды к основному фильтрату. Влажный I перемешивают с 1500 мл воды, нагревая до 93°. Смесь охлаждают при перемешивании и гранулировании, I фильтруют и промывают 200 мл воды, присоединяя промывные воды к основному фильтрату. После сушки в вакууме при 80° получают 100 г I (т. пл. 121—123°) с выходом 91,5% от исходного β -III. Из объединенных фильтратов после упарки выделяют 3,2 г Na-соли β -III, что дает выход I 94% от прореагировавшей β -III. В фильтрате после выделения сульфоната содержится 76 г Na_2SO_3 и 36 г Na_2SO_4 . Н. Дабагов

78635 П. Гидроперекиси изопропилнафталинов. Лоранд, Рие (α, α -dimeethylnaphthylmethyl hydroperoxides. Lorand Eugene J., Reese John E.) [Encyclo Powder Co.], Пат. США 2757207, 31.07.56

Гидроперекиси (ГП) I (I — изопропилнафталин) получают автоокислением I при 20—140° O_2 или O_2 -содержащими газами в присутствии водн. р-ров гидроокисей, карбонатов и бикарбонатов щел. или гидроокисей щел.-зем. металлов. Окисление можно вести и в безводн. среде. Соединения тяжелых металлов или в больших кол-вах перекисей катализируют р-цию. Показано, что в смеси α - и β -I скорость окисления β -изомера значительно выше, чем α -I. ГП применяют для иницирования полимеризации винильных, винилидиновых, виниленовых и диеновых соединений. I применяют также при регенерации резин, во флотации, в буче-

лии, отбелке и других текстильных операциях. В смесь 425 г. технич. I (n_D^{20} 1,5861), 250 ч. 2%-ного р-ра NaOH и 5 ч. $(CH_3)_2COON$ пропускают ток O_2 (10 л/час на 1 кг I) при т-ре 84–92°. Через 24 часа в смеси находят 27,3% ГП, а через 64 часа 40,1% I. Отделяют органич. слой (510,2 ч.), 388 ч. его растворяют в C_6H_6 и р-р прибавляют при перемешивании к 1552 ч. 40%-ного р-ра NaOH при 10°. Перемешивают ее 4 раза 750 ч. гептана. Суспензию соли в 1000 ч. воды подкисляют до pH 8,4 разб. H_2SO_4 (при охлаждении и перемешивании), ГП отделяют, промывают водой, 0,5%-ным р-ром $NaHCO_3$, перемешивают с 1%-ным р-ром $NaHCO_3$, фильтруют и сушат. Получают 129,1 ч. 100%-ной ГП, т. пл. 66–67°, выход 86,7%. Аналогично получают β - $C_{10}H_7C(CH_3)_2OON$ и смеси с различным соотношением α - и β -изомеров.

М. Каплун

78636 П. α, α -Диалкилфенилбензилгидроперекиси. Эмерсон (α, α -dialkyl-Ar-phenylbenzyl hydroperoxides. Emerson William S.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2773906, 11.12.56

Гидроперекиси (ГП) общей ф-лы $C_6H_5C_6H_4CRR'OON$ (R и R' — алкилы с 1–3 атомами С) получают окислением O_2 или воздухом смеси соответствующего алкил-дифенила $C_6H_5C_6H_4CHRR'$ с 0,5–2 вес. % неорганич. или органич. перекиси или ГП и неорганич. или органич. основания при 140–190°; рекомендуется энергичное перемешивание и прекращение р-ции до полной конверсии алкилдифенила. Продукт р-ции можно, не выделяя из реакционной смеси, перерабатывать в фенил-фенол. Для выделения ГП в чистом виде ее переводят в соль в среде реакционной смеси, экстрагируют соль из органич. фазы инертным р-рителем и экстракт подвергают дробной перегонке. Смесь из 120 г 4-изопропилдифенила, 3 г ди-*трет*-бутилперекиси и 3 г $NaHCO_3$ загружали в трубчатый реактор высотой 300 и диам. 25 мм, снабженный мешалкой, холодильником и термометром, и после пуска мешалки через реактор пропускали O_2 при 148–153° в течение 2 час. и периодически определяли йодометрич. путем содержание ГП в реакционной смеси. В конце 1-го часа содержание ГП изопропилдифенила составляло 32,8, а в конце 2-го часа 34,6%. Не выделяя ее из реакционной смеси, ГП перевели в 4-фенилфенол. Аналогично получена ГП из 3-изопропилдифенила, а также 3-фенилфенол. Полученные ГП могут быть переведены и в алкинилдифенилы путем перевода их едкой щелочью в α, α -диалкилфенилбензиловые спирты, которые дегидратируют.

Я. Кантор

78637 П. Способ получения гликолевых эфиров терефталевой кислоты, пригодных для поликонденсации. Биндер (Verfahren zur Herstellung von für die Polykondensation gut geeigneten Terephthalsäureglykolestern. Binder Hans) [Rottweiler Kunstseidefabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 956040, 10.01.57

Способ отличается тем, что этерификацию терефталевой к-ты (I) этиленгликолем (II) проводят при 240–250°, под давлением в течение 3 час. с применением 9–10-кратного кол-ва II против теоретически необходимого для получения *бис*-(β -оксиптил)-терефталата (III). II добавляется в 2 порции — сначала 2–2,5 моля на 1 моль I, затем, после пуска паров образовавшейся при этерификации воды, добавляется остальное кол-во II, 160 г технич. I и 120 г II нагревают 1,5 часа при 240° в автоклаве; не прекращая нагревания, спускают пары воды, вводят еще 955 г II, предварительно нагретого до 180°, и нагревают еще 1 час при 220°. Реакционную смесь охлаждают в автоклаве до 125°, отгоняют при этой т-ре под вакуумом избыток II и горячую смесь выливают в 2 л воды, имеющей т-ру 80°. После охлаждения до 50° отделяют фильтрованием или центрифугированием нерастворимые в воде при 50°

продукты поликонденсации (III), осадок промывают небольшим кол-вом воды и нагреванием в автоклаве при 230° в течение 1 часа с 5–7-кратным кол-вом II превращают в III. Фильтрат охлаждают при перемешивании до +10°, отделяют выпавшие в виде бесцветных кристаллов III и моно-(β -оксиптил)-терефталат (IV), промывают водой и высушивают в вакууме при 80°. Полученный таким образом продукт, содержащий 88,5–90% смеси III и IV (причем содержание IV ~ 2%), 7–9% III и $\leq 2,5\%$ эфира I и диэтиленгликоля, пригоден для получения полиэфиров удовлетворительного качества. Так как растворимость III в воде достигает 0,8%, маточник после выделения готового продукта используют 2–3 раза, после чего путем омыления при 240–250° в течение 2 час., из него получают чистую I.

Р. Муромова

78638 П. Способ получения диглицидных эфиров.

Цервек, Кунце, Кёллинг (Verfahren zur Herstellung von Diglycidestern. Zerweck Werner, Kunze Wilhelm, Kölling Georg) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 955947, 10.01.57

Диглицидные эфиры (I) получают при р-циях ароматич. дикарбонильных соединений с эфирами галогид-карбонных к-т в присутствии алколюлятов, амида или металлич. Na. I применяют для произ-ва лаков. К смеси 162 ч. 1,4-диацетилбензола, 320 ч. $ClCH_2COOCH_3$ и 50 ч. спирта в 1500 ч. C_6H_6 в течение 6 час. прибавляют 69 г Na (т-ра 10–20°, перемешивание), коричневую массу перемешивают в течение ночи, подкисляют 50 ч. CH_3COOH и разбавляют 1000 мл воды. Слой C_6H_6 отделяют, сушат, фильтруют и перегоняют. Получают 130 г диметилового эфира *n*-фенилен-*бис*- β -(β -метилглицид-ной к-ты), т. кип. 195–205°/1 мм. Головная фракция (70 ч., т. кип. 150–195°/1 мм) — смесь моно- и диглицидных эфиров. Аналогично из изофталевого альдегида получают диметиловый эфир *m*-фенилен-*бис*- β -глицид-ной к-ты, т. пл. 130°.

М. Каплун

78639 П. Производство фталоилхлоридов. Голдинг (Manufacture of phthaloyl chlorides. Golding David R. V.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2791608, 07.05.57

Ксилол (I), в частности *n*-I, окисляют в жидкой фазе при т-ре кипения O_2 или воздухом до получения смеси с мол. соотношением $CH_3:COOH = 20:1 - 0,9:1$, отгоняют реакционную воду, разбавляют смесь I или фталевой к-той до получения мол. соотношения $CH_3:COOH = 0,9:1 - 1,2:1$ и хлорируют при 145–235° до поглощения 3 молей Cl_2 и на 1 CH_3 -группу, содержащуюся в продуктах окисления до начала хлорирования. Получают фталоилхлорид (II). Дополнительным хлорированием можно получить хлорфталоилхлориды. В качестве катализаторов (K) окисления применяют карболовые соли Co, Cr, Fe, Mn, V, Ce, Pb и Ni, предпочтительно нафтенат, каприлат или толуилат Co, в кол-ве ~ 0,0001–0,1% от веса I. Для получения II, нехлорированных в ядре, предпочтительно удалять K из реакционной смеси перед хлорированием. При низких т-рах хлорирования полезно применение активничного освещения и, при желании, также таких K, как органич. перекиси или азонитрилы. Выход II можно повысить, добавляя в конце хлорирования H_2SO_4 , $ZnCl_2$, $AlCl_3$ или $FeCl_3$, катализирующую превращение CCl_3 - и $COOH$ -групп в $COCl$ -группы. При определении мол. соотношения $CH_3:COOH$ исходят из того, что определяемая анализом кислотность (свободная и омыляемая, обусловленная *n*-метилбензил-*n*-толуилатом) смеси после стадии окисления целиком обусловлена толуиловой к-той $CH_3C_6H_4COOH$ (III), 1 моль которой соответствует 1 молю CH_3 и 1 молю $COOH$, а нейтр. остаток представляет I, 1 моль которого соответствует 2 молям CH_3 . Тогда мол. соотношение $CH_3:COOH = (x + 2y) - x$, где x — число молей III, а y — число молей I. 2370 г I,

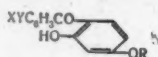
главным образом *n*-изомера, содержавших 0,01 вес.% Со (в виде *p*-ра каприлата (Со), окисляли в течение 136 мин. при *t*-ре кипения I с отгонкой воды; по завершении *p*-ции смесь имела *t*-ру 136°; удалено 63 г воды. После удаления Со отмывкой и отгонки непрореагировавшего I остаток, весом 467 г, содержал 69% свободной III при общей кислотности (свободной и омыляемой) 90%. Приведены соответствующие расчеты. 37 г продукта окисления хлорировали 340 мин., причем по истечении 215 мин. была добавлена капля H₂SO₄. При перегонке 59,6 г продукта хлорирования получено 57 г *v*-ва с *t*. кип. 146—174°/34 мм. 1 моль-экв его весил 132 г, что соответствует 57 : 132 = 0,432 моля II. Вычислено, что > 90% общей кислотности конвертировано в СОСII-группы и что из 0,058 моля связанной III в исходном продукте окисления не менее 0,034 моля превращено в II. Аналогичную пробу хлорировали при той же *t*-ре в присутствии 0,1 вес.% FeCl₃ до дополнительного поглощения 1 моля Cl₂ и дополнительного выделения 1 моля HCl на 1 моль III. Продукт *p*-ции состоял главным образом из монохлортерефталохлорида; он содержал небольшие кол-ва *n*-III, а также и более хлорированные производные, разделяемые, напр., дробной перегонкой.

Я. Кантор
78640 II. Производство окиси стирола. Хандли (Production of styrene oxide. Handley Melvin F.) [The Dow Chemical Co.] Пат. США 2776982, 8.01.57

Арилэтиленоксиды и окись стирола (I) высокой степени чистоты, применяемую для получения смол, фенолгликоля, β-фенилэтанола и других продуктов, получают при *p*-циях моновинилзамещ. ароматич. углеводородов с гипохлоритами с последующим дегидрохлорированием. Приведена технологич. схема процесса. Стирол (II), 3%-ный *p*-р Ca(OCl)₂ и 15%-ную HCl (*к*-та) пропускают через стеклянную колонку диам. 3,75 см и длиной 50 см. Мол. соотношение Ca(OCl)₂ : II = 2 : 1; *pH* смеси 5—6. В течение 5,5 час. в *p*-цию вводят 11,2 г II. Время контакта 30 мин. *T*-ру в реакционной зоне поддерживают ~40° (внешнее охлаждение). Получают 1641 г сырого хлоргидрина (III). Фракционированием выделяют 850 г чистого III, *t*. кип. 100°/3 мм; *d*₂₀ 1,165, *n*_D²⁰ 1,5400. Аналогично получают хлоргидрин (IV) из *n*-метилстирола, *t*. кип. 90°/1 мм, *d*₂₇ 1,14, *n*_D³⁵ 1,539. 5,46 молей III перемешивают в течение 30 мин. с 833 г 30%-ного *p*-ра NaOH (6,25 молей) при ~40°. Получают 650 г сырой I. После фракционирования выделяют 5,07 молей чистой I, *t*. кип. 70°/5 мм, *d*₂₅ 1,048, *n*_D³⁵ 1,5279, выход 69 мол.%. Аналогично из IV синтезируют чистую окись *n*-метилстирола, *t*. кип. 60°/1 мм, *n*_D³⁵ 1,523, выход 58 мол.%. М. Капун

78641 II. Способ получения бензофенонов с помощью диметилформамида. Харди, Форстер (Process for benzophenones (dimethylformamide). Hardy William B., Forster Warren S.) [American Cyanamid Co.] Пат. США 2773903, 11.12.56

Бензофеноны ф-лы (I), где R — алкил, X — H, галогид, низшие алкил или алкоксигруппа, а Y — H, OH, галогид, низшие алкил или алкоксигруппа, получают нагреванием бензоилхлорида ф-лы XZC₆H₅COCl (X — то же, а Z — H, галогид или низшие алкил или алкоксигруппа) со стехиометрич. или большими кол-вами



1,3-диалкоксибензола и AlCl₃ в хлорированном алифатич. или ароматич. углеводороде, в частности в C₆H₅Cl (II) в кол-ве 3—7 ч. на 1 ч. I с последующим (как только смесь начнет густеть) добавлением ~5% диметилформамида (III) от веса II в реакционной смеси. Смесь 109 г диметоксибензойной *к*-ты, 176 г сухого C₆H₅ и 95 г SOCl₂ нагревают при 50° до образования

хлорангидрида, отгоняют под вакуумом при 50° избыток SOCl₂ и C₆H₅, к остаточному густому пурпурному *p*-ру хлорангидрида добавляют 550 г II и 110 г 1,3-диметоксибензола, смесь охлаждают до 12° и постепенно добавляют 160 г AlCl₃, сохраняя *t*-ру смеси < 30°, после чего постепенно нагревают смесь до 115° (выделение HCl). По мере повышения *t*-ры смесь густеет. При 105° медленно добавляют 25 мл III, нагревают непродолжительное время при 115°, выливают в 130 мл конц. HCl, нагревают паром для перевода в *p*-р негидролизованной массы, отделяют красный хлорбензолный слой, промывают его дважды горячей водой, добавляют 60 г NaOH в виде водн. *p*-ра, отгоняют II, отфильтровывают осадок, фильтрат охлаждают, подкисляют HCl, отфильтровывают рыжевато-бурый осадок, отмывают из него свободную *к*-ту, обрабатывают водн. NaHCO₃ (удаление следов *к*-ты), промывают водой до удаления следов щелочи, высушивают и получают бис-(2-окси-4-метоксифенил)-кетон, выход 72,3%, без III выход кетона составлял лишь ~36%. Получены также 2-окси-4-метоксифенил-2'-окси-4'-этоксифенилкетон, 2-окси-4-метоксифенил-2'-окси-4'-бутоксифенилкетон, 4-хлорфенил-2'-окси-4'-метоксифенилкетон, фенил-2'-окси-4'-метоксифенилкетон и 2-окси-4-метоксифенилтолил-(4')-кетон. I применяют как поглотители УФ-лучей в ненасыщ. полиэфирных смолах, полихлорвиниле, полистироле, стиролакрилонитрильных сополимерах, полиметилакрilate и полиметилметакрилате.

Я. Кантор
78642 II. Способ получения 2,5-диацетоксипирола в промежуточных продуктах при его синтезе. Рейнольдс, Вильямс (Process for preparing 2,5-diacetoxystyrene and intermediates therefor. Reynolds Delbert D., Williams Jack L. R.) [Eastman Kodak Co.] Пат. США 2748160, 29.05.56

2,5-диацетоксипирол (I), который можно применять для сополимеризации с другими мономерами, получают пиролизом триацетата 2,5-диоксифенилметилкарбинола (II). Промежуточными продуктами синтеза являются диацетат гидрохинона (III), 2-окси-5-ацетоксиацетофенон (IV), 2,5-диоксиацетофенон (V) и 2,5-диоксифенилметилкарбинол (VI). В этом же ряду синтезов может быть получен 2,5-диоксипирол. 200 г III смешивают с 400 г безводн. AlCl₃ и треть этой смеси нагревают на масляной бане при 115—120° до начала *p*-ции (4—7 мин.), затем быстро добавляют вторую треть смеси при постоянном энергичном перемешивании и, наконец, последнюю треть. Нагревание при перемешивании продолжают еще 30 мин., охлаждают, переносят в 4 л молотого льда, содержащего 200 мл конц. HCl (*к*-та), перемешивают 30 мин., фильтруют, промывают водой, осадок сушат сначала на воздухе, затем над P₂O₅ в вакууме и получают 185 г продукта, содержащего в основном IV, а также V и непрореагировавший III. Продукт перемешивают 1 час с 375 г 5%-ного *p*-ра HCl в CH₃OH, затем с 2 л ледяной воды и осадок V сушат в вакууме над P₂O₅, выход 75%, *t*. п. 204—204,5° (из сп.). Приведены примеры гидрирования V в присутствии катализаторов PtO, Ni-Ренея, медьтитанового катализатора, до получения VI, а также гидрирования 2,5-диацетоксиацетофенона над PtO с образованием 2,5-диацетоксифенилметилкарбинола, *t*. п. 106—107° (из диизопропилового эфира). VI, полученный гидрированием 45,6 г V, перемешивают с 250 мл (CH₃CO)₂O 15 час. в присутствии 5 капель конц. H₂SO₄, CH₃COOH отгоняют в вакууме, остаток растворяют в C₆H₆, не содержащем тиофена, промывают водой для удаления H₂SO₄ и из бензольного раствора перегонкой выделяют II, *t*. кип. 140—150°/0,25—0,4 мм, *n*_D²⁵ 1,4968. Приведен еще один пример ацетилирования. 220 г II, предварительно нагретого до 45° прикапывают со скоростью 1 капля в 2 сек. в протектовую трубку, нагретую до 500—520°, пиролизуют

образовывалась гомог. жидкость, которую переносили в смесь бензина и дихлорэтана и отфильтровывали выкристаллизовавшийся *трет*-октиламинометил- β -нафтол, т. пл. 81—84°. Из реакционной смеси был выделен также *бис*-(2-оксинафтил)-метан. Соответственно, из *трет*-тридецилазаметина и 2-хлор-4-нитрофенола (IV) получен (нагревание смеси на паровой бане 1 час) 2-хлор-4-нитро-6-(*трет*-тридециламинометил)-фенол, вязкое красное масло и из IV и *трет*-додецилазаметина — соответствующий додециламинофенол (додецильная группа — тетрамер пропилена). Описано также получение [из III и *бис*-(*n*-оксифенил)-диметилметана] *бис*-(4-окси-3-*трет*-октиламинофенил)-диметилметана, т. пл. 92—100° (из бзн.), 41,2 ч. *n*-дизобутилфенола и 28,2 ч. III нагревали на паровой бане 2,5 часа, промывали разб. NaOH, органич. слой выдерживали при 100°/15 мм и получали 2-*трет*-октиламинометил-4-дизобутилфенол, выход 58,5 ч., т. пл. 50—54° (из CH₃OH). При р-ции этого в-ва с разб. H₃PO₄ после обработки ацетоном получали желтое кристаллич. в-во с т. пл. 200—225°, которое оказалось очень эффективным в качестве средства, предохраняющего от моли, а также в качестве противокислителя. Приведено описание синтезов следующих в-в (даны т. пл. в°): 2,4-дибром-4-*трет*-бутиламинометилфенол, 148—149; 2-бром-4-*трет*-бутил-6-*трет*-октиламинометилфенол, 74—79; *трет*-октиламинометилтиофенол, масло; *бис*-(2-окси-3-*трет*-октиламинометил-5-хлорфенил)-сульфид, 141—145 (из сп.); *трет*-октиламинометилтиокрезол, масло; смесь 70% ди- и 30% монобутиламинометильного производного *бис*-(2-окси-5-хлорфенил)-сульфида, 135—145, смесь 90,6% и 9,4% тех же в-в, 85—100; *бис*-(2-окси-3-*трет*-бутиламинометил-5-хлорфенил)-сульфид, 65—95; 2-*трет*-октиламинометил-4-*трет*-бутилфенол, масло; 2-фенил-6 (и 4)-*трет*-октиламинометилфенол, масло; *трет*-октиламинометилфенол, масло; *бис*-*трет*-октиламинометилфенол, масло; 2-металлил-4 (и 6)-*трет*-октиламинометилфенол, масло и *втор*-октил-*трет*-додециламинометилфенол, масло. Л. Макарова

78646 П. Получение нитрофенолов. Коннер (Method for preparation of nitrophenols. Conner Joshua C., Jr) [Hercules Powder Co.] Пат. США 2774796, 18.12.56

Нитрофенолы получают разложением гидроперексидов (ГП), образующихся при окислении алкилированных нитробензолов пропусканием O₂ или воздуха в присутствии инициатора окисления и щел. стабилизирующего агента. Через 100 ч. *n*-нитрокумола (I), 3,1 ч. ГП кумола (II) и 200 ч. 0,5%-ного водн. р-ра NaOH при 90° пропускали O₂ со скоростью 100 см³/мин, получено 75 ч. ярко-желтой ГП *n*-нитроизопропилбензола (III). Аналогично из 300 ч. I, 39,3 ч. III, содержащий 22,1% ГП и 200 ч. 0,5%-ного водн. NaOH получено 322 ч. III. Смесь из 400 ч. 1-изопропил-3-нитро-4-метилбензола (IV), 4,0 ч. Ca(OH)₂ и 40 ч. ГП IV, содержание ГП 10%, была окислена в безводн. условиях при 95° при скорости O₂ 200 см³/мин, получено 448 ч. желтой жидкости, содержащей 15,8% ГП IV. Приведены примеры получения гидроперексидов 2-нитро-1,4-дизопропилбензола, нитроэтилбензола, дигидроперексид *n*-дизопропилбензола и ГП 2,4-динитроизопропилбензола. К 50 ч. III, содержание ГП 26,8%, за 10 мин. при перемешивании добавлено 0,6 ч. обработанного к-той бентонита в 8 ч. C₆H₆, через 10 мин. после добавления анализ показал полное разложение ГП. Из смеси отгоняли ацетон, выход 95,6%, остаток экстрагировали 5%-ным водн. р-ром NaOH до отрицательной р-ции на фенолы. Экстрагированием подкисленной HCl водн. вытяжек эфиром получено 10,1 ч. *n*-нитрофенола, выход 98%. 50 ч. ГП IV (содержащий ГП 75%) добавляли к 50 ч. 10%-ной H₂SO₄ при быстром перемешивании и т-ре 100° через 70 мин. Реакционную

смесь нейтрализовали 16 ч. твердой NaOH и перегоняли, выход ацетона 92%. Остаток после перегонки экстрагировали эфиром, подкисляли конц. HCl, снова экстрагировали эфиром. После удаления эфира получен *m*-нитро-*n*-крезол, выход 75%. В. Курашев

78647 П. Способ получения сульфонамидов, содержащих уретановые группы. Альтнер, Хильгер (Verfahren zur Herstellung von Urethangruppen enthaltenden Sulfonamiden. Altner Wilhelm, Hilger Josef) [Farbenfabriken Bayer A.-G.] Пат. ФРГ 954593, 20.12.56

В-ва общей ф-лы R'OCONH—R—SO₂NR''R''' (I), где R — двухвалентный, а R', R'' и R''' — одновалентные органич. остатки (вместо R'' и R''' может быть H), получают в одну стадию при р-циях изоцианатсульфохлоридов со спиртами и аминами (или NH₃). I применяют как промежуточные продукты для получения красителей и лекарственных препаратов. Некоторые можно непосредственно применять в терапии. Р-р 21,8 ч. *n*-ClSO₂C₆H₄NCO в 17,5 ч. C₆H₆ приливают при перемешивании и охлаждении к 121,5 ч. *n*-бутанола (т-ра 20—25°). Р-р перемешивают еще 1 час и приливают его при перемешивании к охлажденному до 5° р-ру 7,8 ч. NH₃ в 81 ч. *n*-бутанола. Т-ра поднимается до 30—40°. Смесь перемешивают 1 час, отделяют осадок, промывают его водой и получают 18,5 ч. I, где R — *n*-C₆H₄, R' — *n*-C₄H₉, R'' = R''' = H, т. пл. 169—170° (из этилацетата). Из бутанольного р-ра можно извлечь еще 6,2 ч. I. Аналогично получают (указаны R, R', R'', R''' и т-ры плавления в °C): *n*-C₆H₄, *изо*-C₆H₅, H, H, 217—219 (из CH₃OH); *n*-C₆H₄, C₆H₅CH₂, H, H, 189,5—191 (из воды + диоксан, 1:1); *n*-C₆H₄, *n*-C₄H₉, *n*-C₄H₉, 65,5—67 (из CH₃OH); *n*-C₆H₄, CH₃, *n*-NaO₂SC₆H₄, —; *n*-C₆H₄, (C₂H₅)₂NCH₂CH₂, H, H, хлоридат, 190—197 (разл., из CH₃OH); *n*-C₆H₄, CH₃, H, H, 229—230°; *n*-C₆H₄, C₂H₅, H, H, 230° (из CH₃OH + вода + диоксан); *n*-C₆H₄, *n*-C₄H₉, H, H, 194—196° (из той же смеси); *n*-C₆H₄, *n*-C₄H₉, *n*-C₄H₉, H, H, 112,5—113,5° (из той же смеси); *n*-C₆H₄, CH₂ClCH₂, H, H, 192—195,5° (из воды + диоксан); *n*-C₆H₄, C₆H₅(C₂H₅)CH₂CH₂, H, H, 157—158° (из толуола + сп.); *n*-C₆H₄, C₆H₅N(C₄H₉)CH₂CH₂, H, H, 161—162° (из толуол + сп.); *n*-C₆H₄, 3-CH₃C₆H₄N(C₄H₉)CH₂CH₂, H, H, 158—160° (из C₆H₆—CH₃OH); *n*-C₆H₄, C₆H₅N(C₄H₉)CH₂CH₂, *n*-C₄H₉, *n*-C₄H₉, 78—80° (из лигр.); *m*-C₆H₄, *n*-C₄H₉, H, H, 159—161, 5° (из C₆H₆ + этилацетат); *m*-C₆H₄, *n*-C₄H₉, H, NOCH₂CH₂ (неперегоняющееся и некристаллизующееся масло); *n*-C₆H₄, 3,4-Cl₂C₆H₃CH₂, H, H, 175—176° (из *изо*-C₆H₅OH); *n*-C₆H₄, 3,4-Cl₂C₆H₃CH₂, H, 3,4-Cl₂C₆H₃, 207,5—209° (из сп.). Получен также 1-карбобутоксинаминонафталин-6-сульфонамид, т. пл. 176—177° (из C₆H₆ + CH₃OH). М. Капач

78648 П. Бис-сульфонилтриазены. Харди, Адамс (Bis-sulfonyltriazenes. Hardy William, Adams Frederic Henry) [American Cyanamid Co.] Пат. США 2766226, 9.10.56

Соединения общей ф-лы R(SO₂—N=N—NR'')₂, применимые в фармацевтич., резиновой пром-стях, промышленности красителей, и, в особенности, как порообразующие агенты для произ-ва пористых резиновых и пластмассовых изделий, получают взаимодействием ароматич. бис-сульфамидов со стехиометрич. кол-вом ароматич. или гетероциклич. диазосоединения и алкилированного образованного промежуточного диазобиссульфонамида. В ф-ле R — моно- и двухядерный арилен, R' — арильный или гетероциклич. радикал и R'' — алкил, алкенил или арил, все радикалы могут иметь заместители. К охлажденной льдом смеси 100 ч. водн. 71,4 ч. 37,5%-ной HCl (к-та) и 18,6 ч. анилина добавляли 40 объемн. ч. 5 н. NaNO₂, полученный диазотвор при 0°—3° добавляли к 28,6 ч. нафталин-1,5-ди-

notin arsonate derivatives. Walde Arthur W., Van Essen Harold E., Jr, Zbornik Thomas W.), [Dr. Salsbury's Labs]. Пат. США 2762821, 11.09.56
Соединения типа $R_3SnO-As(=O)(OH)R'$, $R_2Sn-[OAs(=O)(OH)R']_2$ и $R_2Sn-O-As(=O)(R')O$ (R —

алкил или арил, R' — алкил или замещ. арил) получают взаимодействием соответствующего реакционноспособного Sn-органич. соединения с arsonовой к-той при повышенных т-рах. В качестве Sn-органич. соединений можно применять ацетаты, бутираты, окиси или гидроокиси ди- или триалкил(арил)олова. Получаемые соединения являются ценными средствами для профилактики и борьбы с протозойными инфекциями, они могут быть применимы также в качестве инсектицидов и противоглистных средств. 0,2 моля ди-ацетата жидкого ди-*n*-бутилолова смешивали с 0,4 моля 4-нитробензоларсоновой к-ты (I). После затвердевания смесь нагревали 1 час на паровой бане, причем за это время выделилось 4 моля CH_3COOH . Продукт измельчали, сушили при 93° для удаления остатка CH_3COOH и получали бис-4-нитробензоларсонат дибутилолова (ДО), выход 99,8%, при нагревании после перекристаллизации из $n-C_4H_9OH$ выделяет пары воды при 165—172°, причем т-ра выделения пара зависит от скорости нагревания, т. разл. 260°. Аналогично получены (даны выход в %, т-ра выделения паров и т. разл. в °C): бис-3-нитро-4-амино (99, 189—193, 260) и бис-3-нитро-4-оксibenзоларсонаты ДО (100, 164—170, 190). Смесь 0,0833 моля окиси дифенилолова, 0,167 моля бутиларсоновой к-ты и 400 мл толуола кипятили 2 часа с азеотропной отгонкой воды (1,5 мл, 0,0833 моля). Р-р охлаждали, толуол декантировали с осадка, который сушили, и получали 52,5 г бис-бутиларсоната дифенилолова, т. пл. 296°. Аналогично из 0,167 моля окиси дибутилолова и 0,167 моля I получен 4-нитробензоларсонат ДО, т. разл. 249°. Указанными методами получены (приведены т. пл. в °C): 3-нитро-4-оксibenзоларсонат ДО, 191; 3-нитро-4-аминобензоларсонат ДО, 262 (разл.); 4-аминобензоларсонат ДО 271 (разл.); бутиларсонат дифенилолова, 297 (с разл.). 0,0166 моля гидроокиси трифенилолова и 0,0166 моля I нагревали при 150° до выделения 0,2 мл (0,0166 моля) воды. Получен 4-нитробензоларсонат трифенилолова, т. пл. 272° (с разл.).

З. Нудельман

78653 П. N-Ацилпирролидины как селективные растворители. Нелсон (N-acyl pyrrolidines as selective solvents. Nelson William T.) [Philips Petroleum Co.]. Пат. США 2753381, 3.07.56

N-Ацилпроизводные пирролидина (ацил, содержащий ≤ 3 атомов C) являются эффективными р-рителями, пригодными для разделения смесей углеводородов (I), характеризующихся различной степенью насыщенности и близостью т-р кипения, напр., ароматич. I от парафиновых I и нафенов. Разделение осуществляют экстрагированием разделяемых смесей N-ацилпирролидином и выделения извлекаемых I из экстракта обычным способом. Приведены константы N-формил- (II) и N-ацетил- (III)-пирролидинов (указаны т. кип., т. пл. d^{20}_4 , n^{20}_D): II, 211—212°/748 мм, от —26 до —22°; 1,4047; 1,4800; III, 218—221°/745 мм, от —26 до —22°, 1,0211, 1,4756.

О. Чернцов

78654 П. Реакция алкилирования. Клоссон, Колка, Лиджетт (Alkylation reactions. Clossen Rex D., Kolka Alfred J., Ligett Waldo B.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2750384, 12.06.56

Алкилзамещенные гетероциклич. соединения (I) или их смеси алкилируют олефинами (II) или их смесями при 50—350° и давл. 10—200 ат в присутствии катализаторов (K) по схеме $\alpha-C_6H_4NCH_3 + CH_2 = CH_2$ (III) → $\alpha-C_6H_4NCH_2CH_2CH_3 + \alpha-C_6H_4NCH(CH_2CH_3)_2 + \alpha-C_6H_4NC(CH_2CH_3)_3$, причем степень образования каж-

дого из продуктов определяется величиной давления и соотношением I и II. I могут быть пиколины, лутидины, коллидины, третраметилпиридины, этил-, диэтил-, триэтил- и тетраэтилпиридины, и т. п., а также другие N-содержащие алкилгетероциклы, алкильные группы которых, связанные либо с бензольным, либо с гетероциклич. ядром, имеют у α -углерода алкила ≥ 1 атома H. В качестве K применяют щел. металлы, их гидриды, амиды, алкиламиды, анииды, металлалкилы и металларилы. В автоклав в атмосфере N_2 загружают 325 ч. α -пиколина и 57 ч. пиридил-2-метилатрия, разбавляют эту смесь *n*-гексаном, нагревают при размешивании до 100°, вводят III до давл. 20 ат, повышают постепенно т-ру до 160—170° и снова подают III до давл. 24—37 ат, размешивают 1,5 часа (давление снижается до 8,5 ат), охлаждают до 18—20°, разлагают K спиртом или водой, фильтруют и перегонкой выделяют 160 ч. непрореагировавшего α -пиколина, 77 ч. (16%) α -(*n*-пропил)-пиридина, т. кип. 168—170°/745 мм, n^{20}_D 1,4930, 25 ч. (4,2%) 3-(α -пиридил)-пентана, т. кип. 192—193°/745 мм, n^{20}_D 1,4949. Одинаково удовлетворительные результаты получаются в случаях применения других K и II.

О. Чернцов

78655 П. Получение меламина. Дайер, Лобделл (Production of melamine. Dyer Colver P., Lobdell Alban J.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2776285, 2776286, 1.01.57

Пат. 2776285. Жидкую мочевины (I) с т-рой 140—275° вводят непрерывно в жидкий меламин (II) с т-рой 370—550° в присутствии 0,001—2% P_2O_5 или NH_3 -содержащей минер. к-ты, напр., $(NH_4)_2HPO_4$. Конверсия I в II с выделением NH_3 (III) и CO_2 (IV) протекает при давл. 49—700 ата, которое поддерживают постоянным в течение всего процесса, регулируя выпуск III и IV из автоклава (A). В вертикальный A из нержавеющей стали (НС) высотой ~ 3050 мм и внутренним diam. ~ 305 мм, снабженный внешней рубашкой и внутренним змеевиком из НС, через которые для нагрева II циркулировал расплавленный $NaNO_3$ (V), загружали 400 вес. ч. II и 100 вес. ч. безводн. III, смесь нагревали в закрытом A до 450°, часть III выпускали до достижения над поверхностью II давл. в 245 ата, после чего через 4 распылительные трубки из НС, каждая из которых проходила через центр квадрата днища A на высоту 457 мм от днища, в жидкий II вводили (насосом) 29,6 вес. ч. в 1 мин. I с т-рой 200°; при выходе из трубок I имела т-ру < 270°. Продолжительность конверсии 45 сек. Выделившиеся III и IV, барботируя через реакционную смесь, перемешивали ее. Жидкий II непрерывно вытекал из A через выпускную трубу на высоте ~ 2135 мм от его днища, оставляя свободное пространство над поверхностью II высотой ~ 915 мм, что соответствовало скорости в 10 вес. ч. в 1 мин. II, вытекавший из A, насосом подавался в теплообменник (Т), где II нагревался до 500° при давл. 70 ата и подвергался испарению. После снижения давления до атмосферного II застывал в твердую массу. Давление в A регулировали, как указано выше; заметная коррозия аппаратуры не имела места. В присутствии 0,05% $(NH_4)_2HPO_4$ скорость конверсии повышалась.

Пат. 2776286. Конверсия I (при тех же катализаторах) протекает в жидком II с т-рой 380—600° и под давл. 70—420 ата. Способ отличается тем, что постоянная т-ра 380—600° в A достигается не циркуляцией расплавленного V через рубашку и змеевик A, а тем, что большая часть II, непрерывно вытекающая из A после прохождения через Т, обогреваемый горячими газами, расплавленным V или Рb и т. п. теплоносителем, рециркулирует обратно в A и лишь небольшая часть вытекающего II удаляется из системы и обрабатывается, как описано выше, или горячей водой под давлением с последующей кристаллизацией после

фильтрации и спуска давления до атмосферного. Приведен соответствующий пример.

78656 П. Гетероциклические гидразинийхлориды. Раднер (Heterocyclic hydrazinium chlorides. Rudner Bernard) [W. R. Grace & Co.] Пат. США 2783243, 26.02.57

Соединения общей ф-лы $[R'N(R'')C(R''')=N-]$

— NH_2+Cl- (I), где R' — углеводородная цепь, содержащая ≥ 2 атомов С, R'' — Н, алкил, оксипалкил, оксиполкил, оксиполиалкоксипалкил, β -аминоалкил или β -аминоалкиламиноалкил, а R''' — алкил или алкил различной степени ненасыщенности с ≤ 89 атомов С, получают действием смеси NH_2Cl (II) и NH_3 (стабилизатор II) и, при желании, на N_2 . На соответствующее неароматич. гетероциклич. соединение с связью С = N в гетероцикле, в частности на соответствующий 2-имидазолин. Газовую смесь II и NH_3 (пат. США 2710248 см. РЖХим, 1956, 36401) пропускали через р-р 17,7 г 1- β -оксиэтиламино-2-гептадецил-2-имидазолина в 100 мл кислоты. Выделившийся во время слабозакотермич. р-ций светлый осадок весом 8,6 г в большей части состоял из NH_4Cl . После экстрагирования осадка из C_3H_7OH и выпаривания экстракта получено небольшое кол-во 3-амино-1- β -оксиэтил-2-гептадецил-2-имидазолиний хлорида, т. возг. 63°, т. пл. 200°. Продукт не дает с KPF_6 нерастворимого гексафторфосфата, но с воды. 5-нитробарбитуровой к-той медленно образует микрокристаллич. осадок, т. пл. 189—193°. Описано также получение 3-амино-1-алкил-2-гептадецил-2-гептадецил- и 2-ундецил-2-имидазолинийхлоридов и 3-амино-1- β -аминоэтил-2-алкил и β -аминоэтил-2-алкил-2-имидазолинийхлоридов. Соединения ф-лы I, где R''' — $C_{21}H_{43}$ -радикал, способствуют получению ровных красок при крашении тканей. С кислотными красителями они образуют в воде гидразиниевые соли, обладающие более интенсивной окраской. Эти соли растворимы в органич. р-рителях, но нерастворимы в воде, благодаря чему применимы в лаках на дереву. I, где R''' — $C_{21}H_{43}$, растворимы в маслах и обладают противокислительными свойствами, благодаря чему применимы в качестве добавок в смазочных и охлаждающих маслах; в охлаждающих водомасляных эмульсиях они подавляют коррозию режущих станков.

78657 П. Способ получения новых четвертичных аммониевых соединений. Плёц (Verfahren zur Herstellung neuer quaternärer Ammoniumverbindungen. Plötz Ernst) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.] Пат. ФРГ 961804, 11.04.57

Соединения ф-лы $RCONR'CH_2CH_2OCH_2NR_3 \cdot X$ (I) (R — алкил или арил, R' — алкил циклоалкил или арил, R'' — алифатич., циклоалифатич., ароматич. радикалы или вместе с N остаток гетероциклич. амина, X — галоген) получают взаимодействием R' -замещ. 1,3-оксазолидина (II) с галогидангидридами карбоновых к-т и с третичными аминами. Производные II получают при р-циях аминокислот с водн. CH_2O . I применяют в дезинфекционных составах, а также в текстильной и кожевенной пром-сти. К 140 ч. стеарилхлорида при 60° медленно прибавляют 70 ч. N-бутилоксазолидина. При этой же т-ре к смеси прибавляют по каплям 45 ч. C_6H_5N . После короткого перемешивания смесь кристаллизуется. Получают I, $R = C_{17}H_{35}$, $R' = C_4H_9$, NR_3 — пиридил, X = Cl. Аналогично получают I, $R = C_6H_5$, $R' = C_4H_9$, NR_3 — 3-бутил-3-оксазолидил (III), X = Cl; $R = CH_3(CH_2)_7$, $CH = CH(CH_2)_7$, $R' = C_4H_9$, NR_3 — III, X = Cl; $R = CH_3(CH_2)_7$, $CH = CH(CH_2)_7$, $R' = C_2H_5$, NR_3 — пиридил, X = Cl; $R = C_4H_9$, $R' = C_2H_5$, NR_3 — III, X = Cl; $R = C_{17}H_{35}$, $R' = C_4H_9$, $R'' = C_2H_5$. Получено также бис-четвертич-

ное аммониевое соединение из стеарилхлорида и N,N' -бис-(1,3-оксазолидино)-этана.

78658 П. Кетоны бензотиазольного ряда. Брукер, Линколи (Ketones containing an arylbenzothiazole nucleus. Brooker Leslie G. S., Lincoln Lewis L.) [Eastman Kodak Co.] Пат. США 2763646, 18.09.56

В-ва ф-лы $R'C_6H_4SC(NR)=CH-COR''$, где R-алкил, R' —

β -оксиэтил, бензил и т. д. R' и R'' -алкил или арил, применимые как промежуточные для синтеза сенсibiliзирующих красителей, получают конденсацией солей N-алкил (или бензил)-2-метилбензотиазола (или его замещ. в бензольном ядре) с галогидангидридами органич. к-т ф-лы $R''COX$ (X — галоген) в присутствии связывающих к-ту в-в (пиридин (I), пиколин, хинолин и т. п.). 16,3 г соли (II) 2,3-диметил-5-фенилбензотиазола и *n*-толуолсульфокислоты растворяли при перемешивании и охлаждении на ледяной бане в 300 мл I и к этому р-ру прибавляли по каплям 5,5 г (25%-ный избыток) C_6H_5COCl . Смесь затем выдерживали при $\sim 20^\circ$ 15 мин., нагревали 30 мин. на паровой бане, I удаляли в вакууме, а остаток переносили в 2 л воды и оставляли на ночь. Воду декантировали, остаток растворяли в 50 мл CH_3OH , охлаждали, кристаллы отфильтровывали, и сушили, получая 2-бензоил-метил-3-метил-5-фенилбензотиазолин (III) (выход 47%, т. пл. 225—226° (из CH_3OH)). Аналогично получали (приведены выход в % и т. пл. в °): 2-бензоилметил-3-этил-5-фенилбензотиазолин 41, 153—154 (из CH_3OH , с разл.); 2-бензоилметил-3-метил-4-фенилбензотиазолин, 41, 186—187 (с разл.); 2-бензоилметил-3-метил-6-фенилбензотиазолин, 48, 223—224 (с разл.); 2-бензоил-3-этил-6-фенилбензотиазолин, 32, 193—194 (с разл.). Приведены примеры получения оптич. сенсibiliзаторов. Напр., к р-ру 1,72 г III в 50 мл сухого C_6H_6 добавляли 1,55 г $POCl_3$ и смесь кипятили 30 мин., охлаждали, обрабатывали эфиром, осадок отфильтровывали, растворяли в 20 мл спирта, к р-ру добавляли 2,06 г II и 2,1 мл триэтиламина и кипятили 10 мин. После охлаждения образовавшийся краситель отфильтровывали и сушили, выход 14,3%, т. пл. 272—273° (с разл.). Краситель сенсibiliзировал бромидсеребряную желатиновую эмульсию к свету с $\lambda = 640$ м. Приведены примеры получения еще двух сенсibiliзирующих карбоцианиновых красителей, а также пример приготовления фотографич. эмульсии с указанными сенсibiliзаторами. Соль 3-этил-2-метил-6-фенилбензотиазола и *n*-толуолсульфокислоты получали следующим образом: смесь 300 г солянокислого *n*-фениланилина и 1115 мл S_2Cl_2 при перемешивании медленно нагревали до 75° и при этой т-ре перемешивали 4 часа. После охлаждения выпавший 6-фенилбензо-1,3-тиаза-2-тионийхлорид отфильтровывали, промывали C_6H_6 и смешивали с 2180 мл CH_3OH , 1100 мл воды и 730 г 40%-ного водн. NaOH. К этому р-ру при перемешивании в течение 30 мин. добавляли 365 г $NaHSO_3$, смесь нагревали 2 часа на паровой бане, фильтровали, горячий фильтрат обрабатывали при перемешивании 182,5 г $ZnCl_2$ и фильтрованием выделяли двойную Zn-соль 2-амино-5-фенилтиофенола. Суспензию этой соли в 500 мл C_6H_6 кипятили, отгоняя азеотропно присутствующую воду, оставшуюся совершенно безводной. Суспензию кипятили со 126 г CH_3COCl 30 мин., охлаждали, добавляли 10%-ный NaOH, бензольный слой и вытяжки водн. слоя после высушивания над $MgSO_4$ упаривали. Остаток экстрагировали горячим бензином (т. кип. 90—120°), после охлаждения вытяжки кристаллич. осадок перегоняли при 194—197°/2 мм, дистиллят перекристаллизовывали из бензина и получали 2-метил-6-фенилбензотиазол, т. пл. 132—133°. 11,25 г этого

в-ва и 11 г *n*-толуолсульфокислоты нагревали на паровой бане 3 дня; выпадает соль, т. пл. 85–86°. Л. М.

78659 П. Тиазолилмеркантоалкилтиокарбаматы. Дауни, Лесли (Thiazolyl mercapto alkyl thionocarbamates. Downey Paul M., Lesslie Thomas E.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2766253, 9.10.56

Соединения ф-л $RS-A-O-C(S)NR'R''$ (I) и $RSAOC(S)NH-R''-NHC(S)OASR$ (R — бензотиазолил, тиазолил или производные тиазолила, A и R' — алкилен, R' и R'' — H, алкил или замещ. алкильные группы) получают аммонолизом продуктов конденсации тиазолилпроизводных ксантогенатов с $CH_2Cl-COOH$ (II). I применяют как дефолианты. К р-ру 100 г 2-(2-бензотиазолилмеркапто)-этанола в 400 г CS_2 постепенно прибавляют при 35° 28,5 г КОН. Перемешивают 1 час и оставляют на ночь. Кристаллы отделяют, промывают эфиром и высушивают на воздухе. Получают 137 г (2-бензотиазолилмеркапто)-этилксантогената (III), выход 97,8%. Р-р $CH_2ClCOONa$ (из 30 г II и 20% р-ра NaOH) приливают к 67 ч. III в 100 мл воды. Через 30 мин. к прозрачному р-ру прибавляют 15 г изопропиламина, смесь охлаждают до 16°, перемешивают 2 часа (т-ра быстро поднимается до 26°), отделяют органич. слой, растворяют его в C_6H_6 , промывают водой, отгоняют C_6H_6 и получают 56 г I (R — 2-бензотиазолил, R' — H, R'' — *изо*- C_2H_5), выход 87,5%. Аналогично получают I (R — 2-бензотиазолил, R' = R'' — H, A — C_2H_4), т. пл. 184°, выход 98%. М. Кашпун

78660 П. Удаление кобальта из продуктов оксо-синтеза острым паром. Мангер (Decobalting of oxo products with live steam. Munger Stanley H.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2779796, 29.01.57

Реакционную смесь после стадии карбонилирования, содержащую в р-ре Co-катализатор (I), обрабатывают острым паром (ОП). Так как соприкосновение продуктов карбонилирования (ПК) с неподвижной теплообменной поверхностью (напр., змеевик), имеющей т-ру выше т-ры кипения смеси ПК с водой, недопустимо, то единственным источником тепла, необходимого для разложения I, является ОП. Обработку предпочтительно проводить до разложения $\geq 90\%$ растворенного I, выпадающего в виде тонкого осадка, быстро оседающего в водн. фазе; небольшая часть I может растворяться в водн. фазе. Т-ра смеси во время обработки ОП на 10° ниже т-ры кипения смеси ПК с водой. C_6H_5CHO (II) получают гидрокарбонилированием диизобутилена смесью $CO+H_2$ при 200–225°/700 ат в присутствии I, вводимого в реакционную смесь в виде р-ра нафтагата Со в диизобутилене. Для предотвращения частичного окисления II в к-ту воздух над поверхностью реакционной смеси вытесняют инертным газом. Обработку ОП (0,3 кг ОП 1 кг ПК) проводят в атмосфере инертного газа в котел с мешалкой в течение 1 часа при 87–88°, а разделение водн. и органич. фаз после охлаждения — в декантаторе, где смесь отстаивается 30 мин.; т-ра конденсатора 80°. Сухой Со-осадок содержит 50–70% Со и часто обладает сильными магнитными свойствами. Органич. слой свободен от Со, частичное разложение II ничтожно. При перегонке органич. слоя с паром в непрерывно действующей колонне загрязнение последней и образование полимеров или других побочных продуктов не имеет места, выход II 100%. Каталитич. гидрирование II дает с почти колич. выходом нонилловый спирт (3,3,5-триметилгексанол-4). Я. Кантор

78661 П. Выделение металлов из продуктов гидроформилирования. Гуинн, Хорн (Recovering metals from hydroformylation products. Gwynn Bernard H., Horne William A.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2747986, 29.05.56

Из продукта гидроформилирования (ПГ) (получают

из олефинов с 4–46 атомами С, СО и H_2 в присутствии Со катализатора — Со соли алифатич. к-ты с < 13 атомами С), содержащих растворенные карбонилы Со, а также карбонилы Fe, Ni, Cr, Mo, образовавшиеся за счет коррозии аппаратуры, металлы удаляют обработкой паром в удлиненном аппарате, содержащем активированный или древесный уголь или кокс. ПГ охлаждают до 21°, понижают давление до атмосферного, отделяют Со и H_2 и подают ПГ в верх аппарата. Снизу вверх противотоком к потоку ПГ подают водяной пар, нагревая уголь снизу аппарата до т-ры, достаточной для разложения карбонилы Fe (171–215° при 1 ат). В верхней части аппарата т-ра угля меньше т-ры разложения карбонила Со (74–100° при 1 ат). Карбонилы разлагаются. Металлы осаждаются на носителе, который затем сжигают и выделяют Со. Из смеси октен, СО, H_2 при 177°, 245 ат, мол. соотношения $H_2:CO = 1:1$, времени контакта 15,7 мин., подаче в час 15,2 м³ газа на 1 л октенов в присутствии 2-этилгексаноата Со получают ПГ, содержащие 0,5 г/л Со. Содержание Со понижают до 0,0007 г/л в аппарате, содержащем активированный уголь с размером частиц 4,699–1,168 мм, при т-ре носителя внизу аппарата 194° и вверху 21°.

Ю. Голынец

См. также: Окисление перекисями 78898. Метилпентадиен, синтез 77501. Олефины, окисление 77516. 1,4-дихлорпентан, 1,4-дихлорбутан, синтез 77503. Фторолефины, р-ции 77756, α-Окиси, получение 77510. Гександиолы, синтез 77506. Виниловые эфиры, синтез 77567. Метакриловая к-та, теломеризация 77735. Нитроалканы, определение 77370. Нитрокетоны, синтез 77584. Ронгалит, анализ 77366. Кремнийорганич. соединения 77378, 77711–77722, 77725–77730. Моноалкилпилогексаны, синтез 77546. Бензол, определение в толуоле 77374. Этилтолуол, дегидрирование 77561. *m*-*n*-Ксилолы, окисление 77574. *o*-Терфенил 77562, 1,2,4,5-тетрахлорбензол, произ-во 78822. Фенолы, галоидирование 78918. Дибутилфталат, получение 77583. Ароматич. нитрилы, тримеризация 77693. Нитроантрахиноны, получение 77616. Никотинамид, синтез 77665

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор Н. А. Медзыховская

78662. «Вioxром» — комбинат по производству органических красителей. Современное развитие греческой химической промышленности. Константинидос Ф., Биомеханики эпитеорисис, 1957, 23, № 269, 39–45 (греч.)

78663. Производство красителей в КНДР. Сон Ын Хо, Квахак на кисуль (хвахак-пхен), 1956, № 3, 1–8 (кор.)

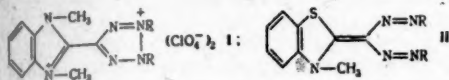
78664. Замечания к статье И. Прискыч. «Классификация анилиновых красителей посредством шифров». Ганзель (Uz članak Ing. I. Priskic: «Klasifikacija anilinskih bojila šiframa». Ganzel Leopold), Tekstil, 1956, 5, № 4, 288–289 (сербо-хорв.)

См. РЖХим, 1956, 66229.

78665. Азокрасители, получаемые сочетанием с активными метильными группами. I. Окисление дисазопроизводных метиленовых оснований. Валь, Ле-Бри (Colorants azoïques formés par copulation sur des groupes méthyles réactifs. I. Oxydation des diazoïques dérivés des bases méthylène. Wahl Henri, Le Bris Marie-Thérèse), Teintex, 1956, 21, № 10, 786, 789, 791–792, 795, 797 (франц.)

При окислении дисазопроизводных метиленовых оснований образуются, в первую очередь, соли тетраозия, строение которых подтверждается обратным восстановлением до исходного красителя. В бензимидазольном ряду, напр. для бис-арилазометилена-2-ме-

тил-1-бензимидазолина ф-лы (I) спиртовая щелочь вызывает заметное расщепление этих солей, тогда как в бензтиазоловом ряду, напр. для бис-ариазозометил-2-метил-1-бензтиазолина ф-лы (II) происходит лишь восстановление. При более энергичном окислении бенз-



тиазоловый цикл раскрывается и можно наблюдать образование внутренних ангидридов. Более высокая устойчивость бензимидазолового цикла приписывается стабилизации вследствие резонанса. Дисульфиды, производные метиленовых оснований, по строению близки к формазанам, которые при окислении переходят в бесцветные соли тетразолия и снова образуют краситель при восстановлении. Действие щелочи, вызывающее разрыв связи С—С, объясняется тем, что при обработке щелочью соли бензтиазолия выделяется метиленовое основание, вследствие дегидратации промежуточного карбинола. Напротив, в ряду бензимидазолов выделяется карбинол, который не дегидратируется даже при нагревании с уксусным ангидридом. Дисульфиды — производные метиленовых оснований, образуются при проявлении в парах NH_3 , аналогично диазотипной бумаге. Их можно получать сочетанием соответствующих диазосоставляющих с метилсульфатом метилхлорида или метилсульфатом диметилбензтиазолия. Приведена таблица получаемых при этом окрасок (до и после обработки Cu) с различными диазотированными аминами, а также приведены прочности окрасок к свету при испытании на фотометре (не менее 5 в темных оттенках) и к стирке при 60° (—5). Некоторые комбинации устойчивы также к хлору. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 74908.

О. Славина

78666. Новое в области кислотных антрахиноновых красителей за рубежом. Курдюмова Т. Н., Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 2, 219—225. Обзор. Библ. 53 назв.

В. Уфимцев

78667. Флуоресцирующие оптически отбеливающие средства. Тэрабэ, Яккёку, Pract. Pharmacy, 1957, 8, № 6, 28—30 (японск.)

Обзор.

С. П.

78668. Новый способ получения красителей для синтетических волокон. Витвер (Nyare färgförfaranden för syntetfibrer. Wittwer R.), Färgeriteknik, 1956, 32, № 5, 102—103 (шведск.)

78669. Химия органических пигментов. Сигел, Струве (The chemistry of organic pigments. Siegel A., Struve W. S.), Amer. Paint J., 1956, 41, № 10, 90, 92, 94, 96, 98, 102, 104, 106—107 (англ.)

Краткий обзор работ по изучению и синтезу органич. пигментов.

М. Гольдберг

78670. Хроматография на бумаге дисперсных красителей. Яноушек (Papírová chromatografie dispersních barviv. Janoušek Jaroslav), Textil (Českosl.), 1957, 12, № 3, 107—108 (чешск.)

78671. Химия эфиров лейко соединений кубовых красителей. II. Сопоставление скоростей окисления с окислительно-восстановительными потенциалами исходных кубовых красителей. Эйнсуэрт, Джонсон (The chemistry of esters of leuco vat dyes. II. A comparison of the rates of oxidation with the standard redox potentials of the parent vat dyes. Ainsworth S., Johnson A.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, 73, № 2, 41—46 (англ.)

Измерены скорости окисления ряда дисернокислых эфиров лейко соединений кубовых красителей при обработке в кислой среде H_2O_2 и сопоставлены с окисли-

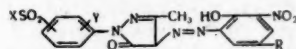
тельно-восстановительными потенциалами систем исходный кубовый краситель — его лейко соединение. На основе этого сопоставления сложные эфиры кубовых красителей могут быть разделены на 2 группы в зависимости от значения, которое играют при их проявлении процессы окисления или гидролиза. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 62829.

В. Уфимцев

78672 К. Словарь названий красителей от А до Z. Зейферт (Farbnamenlexikon von A — Z. Seufert Georg. Göttingen — Frankfurt — Berlin, Muster-schmidt, 1955, 305 S., 16.80 DM)

78673 П. Хромосодержащие азокрасители и способ их получения (Colorants azoïques contenant du chrome et leur procédé de préparation) [J. R. Geigy S. A.] Франц. пат. 1111539, 1.03.56

Cr-содержащие моноазокрасители получают обработкой Cr-отдающим реагентом смеси одного моноазокрасителя, не содержащего групп, способствующих растворению в воде, общей ф-лы (Ia) и другого аналогич-



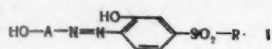
ного красителя, общей ф-лы (Ib) (Ia, R = R'; Ib, R = R'', где R' — алкил или циклоалкил с 4—8 атомами C; R'' — алкил с 1—5 атомами C или Cl; X — одинаковые или различные CH_3 , NH_2 , NHCH_3 или $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; Y — одинаковые или различные H, CH_3 или Cl); в состав образующегося комплекса на 1 атом Cr входят 2 моля различных моноазокрасителей. Получаемые Cr-комплексы, содержащие катион щел. металла или NH_4 , пригодны для крашения шерстяных и других полипептидных волокон из нейтр. или слабокислой ванны; содержащие катион H или органич. амина пригодны для окраски лаков. К р-ру 22.4 ч. 6-нитро-4-трет-амил-2-аминофенола (II) и 4 ч. NaOH в 200 ч. воды прибавляют р-р 6.9 ч. NaNO_2 в 35 ч. воды и смесь постепенно при $\leq 5^\circ$ приливают к смеси 25 объемн. ч. конц. HCl и 100 ч. воды, по окончании диазотирования нейтрализуют NaHCO_3 на конго-бумажку, прибавляют р-р 27.2 ч. 1-(4'-метил-3'-сульфамидофенил)-3-метилпиразолон-5 (III) и 7 ч. NaOH в 200 ч. воды, в течение 16 час. поднимают т-ру с 5 до 20°, отфильтровывают и промывают краситель 5%-ным р-ром NaCl. Пасту красителя II → III суспендируют в 1000 ч. воды и 10 ч. 25%-ного р-ра NH_3 , прибавляют при 80° 100 объемн. ч. р-ра $\text{NH}_4\text{Cr-дисалицилата}$, содержащего 3 об. % Cr, нагревают 6—8 час. при 95—100°, высаливают 50 ч. NaCl, отфильтровывают при 80° и промывают 5%-ным р-ром NaCl Cr-комплекс II → III, окрашивающий ШВ в синевато-красный цвет (приведен пример крашения). Приведены примеры получения Cr-комплекса II → 1-(4'-метилсульфонилфенил)-3-метилпиразолон-5 (IV), синевато-красный, и Cr-комплексов смеси II → III и 6-нитро-4-метил-2-аминофенол (V) → III, синевато-красный, и смеси 6-нитро-4-циклогексил-2-аминофенол (VI) → 1-(3'-сульфамидофенил)-3-метилпиразолон-5 (VII) и V → VII, синевато-красный. Приведены аналогичные Cr-комплексы смесей красителей, окрашивающие ШВ в синевато-красный цвет указаны составы исходных красителей смеси): 6-нитро-4-трет-бутил-2-аминофенол (VIII) → VII и II → VII; VIII → VII и 6-нитро-4-хлор-2-аминофенол (IX) → VII; VIII → VII и V → III; VIII → VII и V → IV; VIII → VII и VIII → 1-(4'-сульфамидофенил)-3-метилпиразолон-5 (X). VIII → IV и VIII → X; VIII → IV и V → 1-(3'-метилсульфонилфенил)-3-метилпиразолон-5 (IVa); II → III и V → IVa; II → III и V → VII; II → III и V → 1-(3'-сульфометилами-дофенил)-3-метилпиразолон-5 (XI); VI → VII и V → III;

VI → VII и V → X; VI → VII и II → VII; VI → VII и V → XI; VI → 1-(3'-сульфетаноламидофенил)-3-метилпиразолон-5 (XII) и VIII → XII; 6-нитро-4-октил-2-аминофенол (XIII) → VII и V → VII; XIII → VII и VIII → XII; XIII → III и V → III; XIII → X и V → III; XIII → X и V → IV; II → VII и V → VII; II → VII и IX → VII.

В. Уфимцев

78674 П. Хромирующие моноазокрасители, их хромовые комплексы и способ их получения (Colorants monoazoïques chromatables, leurs composés complexes de chrome et leur procédé de préparation) [J. R. Geigy S. A.] Франц. пат. 1112715, 19.03.56

Патентуемые моноазокрасители, не содержащие кислотных групп, способствующих растворению в воде, общей ф-лы (I) (R — метил, этил, винил, хлорметил



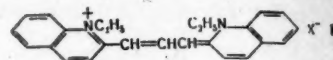
или фенил, который может содержать неионотгенные заместители; A — остаток азосоставляющей, сочетающейся в орто-положение к оксигруппе) получают сочетанием соответствующих диазоокисей и азосоставляющей. Патентуются также Cr-комплексы I и смесей I с другими моноазокрасителями, способными к комплексобразованию и не содержащими кислотных групп, способствующих растворению в воде. I и их Cr-комплексы пригодны для крашения волокон шерсти (ШВ), нейлона и перлона в прочные цвета. Нейтрализованную суспензию 19,8 ч. диазоокиси, полученной из 5-метилсульфонил-2-аминофенола (II), приливают к охлажд. до 2° р-ру 22 ч. 1-(3'-хлорфенил)-3-метилпиразолон-5 (III) и 4,3 ч. NaOH в 600 ч. воды, размешивают при 0—3° до окончания сочетания, нагревают до 80°, высаливают NaCl и отфильтровывают краситель. Пасту красителя II → III суспендируют в 750 ч. воды, прибавляют 200 ч. р-ра NH₄-хромсалицилата, содержащего 7,6 ч. Cr₂O₃, кипятят до окончания образования комплекса, охлаждают и отфильтровывают Cr-комплекс II → III, окрашивающий ШВ из нейтр. или слабокислой ванны в ало-красный цвет с очень хорошими прочностями к свету, стирке и валке. Приведены примеры получения аналогичных красителей и их Cr-комплексов (указаны состав красителя и цвет окраски ШВ его Cr-комплексом): II → ацетоацетанилид (IV), красновато-желтый; 5-этилсульфонил-2-аминофенол (V) → III, ало-красный; II → 2-нафтол (VI), фиолетовый; смесь II → III и V → III, красный; смесь II → III и 6-нитро-4-метил-2-аминофенол → 1-(2'-метил-5'-метилсульфонилфенил)-3-метилпиразолон-5, красный; а также указаны следующие красители: 5-хлорметилсульфонил-2-аминофенол (VII) → VI, коричневат-фиолетовый; II → I-ацетиламино-7-нафтол, синева-серый; II → 3,4-диметилфенол, фиолетово-коричневый; II → 3-метокси-4-метилфенол, коричневат-красный; VII → IV, желтый; VII → о-хлорацетоацетанилид, желтый; V → 1-(3'-сульфодиметиламидфенил)-3-метилпиразолон-5, алый; VII → III, алый; 5-винилсульфонил-2-аминофенол (VIII) → 1-(4'-хлорфенил)-3-метилпиразолон-5, ало-красный; VIII → VI, коричневат-фиолетовый. Приведены примеры крашения ШВ Cr-комплексом II → III и красителем II → 1-ацетиламино-7-нафтол по одному из указанных способов.

В. Уфимцев

78675 П. Способ получения карбоксилатов сенсibilизирующих цианиновых красителей. Оката Тэ-рутаро [Кабусяки кайся кагаку кэнкюсэ]. Японск. пат. 5238, 21.08.54

Галонидные соли сенсibilизирующих цианиновых или семидицианиновых красителей превращают в соли соответствующих карбоновых к-т обработкой солями легких металлов с муравьиной, уксусной, фенилуксус-

ной, нафтилуксусной, феноксиуксусной или другими замещ. уксусной к-ты или бензойной к-ты и ее оксиды или аминопроизводными. 1 г хлористого I (I — 1,1'-



диэтил-2,2'-триметинхиноцианин; X — катион), 1 г HCOOK, 10 мл воды и 10 мл спирта кипятят 60 мин., отгоняют спирт, прибавляют еще 10 мл воды и отфильтровывают осадок (т. пл. 188°, разл.), кристаллизацией его из 20 мл бутилового спирта выделяют 0,3 г формата I, иглы с зеленым блеском, т. пл. 225°, т. разл. 240°, максимум сенсibilизации 680 мμ. 1 г хлористого I, 1 г CH₃COOK, 10 мл воды и 10 мл спирта кипятят 60 мин., прибавляют 20 мл воды, отфильтровывают и сильно отжимают от р-рителя волосовидные кристаллы, которые быстро нагревают до растворения в 10 мл бутилового спирта, отгоняют р-ритель, остаток растапливают с 10 мл воды, отфильтровывают и сушкой в вакууме выделяют 1 г продукта (т. пл. 180°), кристаллизацией которого из 25 мл бутилового спирта получают 0,5 г ацетата I, т. пл. 260°. 10 г хлористого I, 10 г C₆H₅CH₂COONa и 200 мл 50%-ного спирта кипятят 60 мин., отфильтровывают и кристаллизацией из 100 мл спирта выделяют 8 г фенилацетата I, т. пл. 220°. 1 г хлоридрата I, 1 г α-нафтилацетата K, 20 мл воды и 5 мл спирта кипятят 60 мин., отфильтровывают и промывают р-ром KJ, получают 1,2 г продукта (т. пл. 158°, т. разл. 163°), кристаллизацией его из 600 мл воды выделяют 0,7 г α-нафтилацетата I, пластинки с зеленым блеском, т. пл. 164°, т. разл. 165°. λ_{макс} (в сп.) 620 мμ, максимум сенсibilизации 659 мμ. 1 г хлористого I, 1 г 2,4-дихлорфеноксиацетата K и 20 мл воды кипятят 30 мин., отфильтровывают, сушат и кристаллизацией продукта из 30 мл спирта выделяют 0,9 г 2,4-дихлорацетата I, т. пл. 230°, т. разл. 240°. 1 г хлористого I, 1 г C₆H₅COOK, 10 мл воды и 10 мл спирта кипятят 60 мин., прибавляют 20 мл воды и по охлаждению до 20° отфильтровывают 1 г продукта (т. пл. 160°), кристаллизацией которого из 10 мл спирта выделяют 0,3 г бензоата I, кристаллы с зеленым блеском, т. пл. 214°. 1 г йодистого II (II — 1,1'-диэтил-4,4'-триметинхиноцианин), 1 г α-нафтилацетата K и 20 мл 50%-ного спирта кипятят 60 мин. и отфильтровывают 0,6 г α-нафтилацетата II, кристаллы с зеленым блеском, т. пл. 146—147°. 1 г хлористого III (III — 1,3,3',1',3',3'-гексаметилтриметинхиноцианин), 1 г α-нафтилацетата K и 25 мл 20%-ного спирта кипятят 60 мин., по охлаждению отфильтровывают 1 г продукта и кристаллизацией его из 30 мл воды выделяют 0,4 г α-нафтилацетата III, иглы, т. пл. 143° (разл.). 1 г йодистого IV (IV — 1,5-диметил-2-анилиновинилтиазолий), 1 г α-нафтилацетата K и 200 мл спирта кипятят 30 мин., прибавляют 60 мл воды и отфильтровывают α-нафтилацетат IV, красные иглы со слабым медным блеском, т. пл. 117—118°. 10 г йодистого V (V — 1,1',5,5'-тетраметил-2,2'-триметинхиноцианин), 25 г K-соли β-индолилуксусной к-ты и 200 мл 50%-ного спирта нагревают 60 мин. при 85°, прибавляют 200 мл воды и отфильтровывают 8 г β-индолилацетата V, т. пл. 218°. 1 г йодистого VI (VI — 4-анилиновинил-N-этилпипидиний), 27 г салицилата K и 40 мл 50%-ного спирта нагревают 30 мин. при 85°, по охлаждению отфильтровывают 0,8 г салицилата VI, т. пл. 190°. Аналогично из хлористого I и салицилата K получают салицилат I, кристаллы с зеленым блеском, т. пл. 248°. 34 г йодистого VII (VII — γ-анилиновинил-N-метилпиридиний), 34 г 2,4-диоксибензоата K (VIII) и 600 мл 50%-ного спирта кипятят 30 мин., прибавляют 1500 мл воды

отфильтровывают 32 г продукта, кристаллизацией которого из 600 мл спирта выделяют 20 г 2,4-диоксибензоата VII, т. пл. 189°. Аналогично получают 2,4-диоксибензоаты I, т. пл. 246° (разл.), 1,1'-диэтил-4,4'-хиноцианин, т. пл. 238° (разл.), и II, т. пл. 243° (разл.). 4 г йодистого V, 8 г VIII и 80 мл 50%-ного спирта кипятят 40 мин., разбавляют 200 мл воды, отфильтровывают и промывают спиртом 4,2 г продукта (т. разл. 243°), кристаллизацией которого из 6 л спирта выделяют 4,2 г 2,4-диоксибензоата V, синие-зеленые кристаллы с зеленым блеском, т. разл. 245°. 20 г йодистого IX (IX — 1,1'-диэтил-2,2'-триметилтиацанин), 20 г VIII и 40 мл 50%-ного спирта кипятят 30 мин. при 95°, разбавляют 100 мл воды, отфильтровывают и промывают спиртом 2 г продукта (т. пл. 227°, разл.), кристаллизацией его из спирта выделяют 0,7 г 2,4-диоксибензоата IX, синие-зеленые кристаллы с зеленым блеском, т. пл. 232° (разл.). 16,7 г хлористого X (X — мицингексаметиламин), мицин — $C_{21}H_{37}O_{12}N_6-NH$ —, 12 г 4-амино-2-оксибензоата Na и 860 мл CH_3OH перемешивают 4 часа, прибавлением 860 мл эфира осаждают 14,7 г продукта, 3-кратной обработкой которого 100 мл CH_3OH и фильтрованием выделяют 6,2 г 4-амино-2-оксибензоата X, т. пл. 194°.

С. Петрова

См. также: О возможности применения диметиламинодифенилантипирилкарбинола в неорганическом анализе 77178. Окисление азокрасителей до диазосоединений 77595. Изучение синтеза полиазового прямого синего 77596. Введение триазольной группы в трифенилметилметановый скелет 77614. Об азокрасителях 77677

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор Н. А. Медызовская

78676. Применение термогравиметрии в фармации I. Вогелензанг (Het gedrag van een aantal geneesmiddelen bij verhitting I. Vogelenzang E. H.), Pharmas. weekbl., 1957, 92, № 4, 109—115 (гол.; рез. англ.)

При помощи метода термобаланса Шевенара изучена на модельных примерах дегидратация большого кол-ва в-в. Обсуждены кривые низкотемпературного гидролиза водусодержащих систем (талк + вода, инфузурная земля + вода, $Na_2C_6H_5O_7 \cdot 5\frac{1}{2}H_2O$ и т. д.).

А. Вавилова

78677. Лабораторные опыты применения центрифуги и прессов. Цец-Линденвальд (Laboratoriumsversuche mit Zentrifuge und Pressen. Czetsch-Lindenwald H.), Scientia pharmas., 1957, 25, № 3, 176—180 (нем.)

Проведены сравнительные опыты применения для фармацевтич. целей центрифуги для отжима фруктовых соков, винтового и гидравлич. прессов. Центрифуга работает быстро и дает высококачеств. отжатый сок, но выходы сока значительно лучше при применении гидравлич. пресса. Особенно пригодна центрифуга для отделения кристаллов от маточного р-ра, в частности для выделения гигроскопич. кристаллов напр., $CaCl_2$. Попытки применения центрифуги, вместо прессов, для выделения из мацератов сухого остатка не дали никаких или лишь очень неудовлетворительных результатов; при применении гидравлич. пресса удается значительно лучший отжим: разница кол-в остающегося маточного р-ра в отжатом материале составляет 12—20%.

В. Уфимцев

78678. Исследование химической устойчивости стеклянных ампул. Колдаев Б. Г., Фатеева З. М., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 1, 26—32

Результатами сравнительного исследования хранения инъекционных р-ров в ампулах из стекол различных марок НС-1, НС-2, АБ-1 и ОС (стекло Солнечногорского з-да) выявлено изменение конц-ии ионов Н водн. р-ров с различным значением рН при длительном хранении р-ров в ампулах из стекол четырех упомянутых марок. Изменение конц-ии ионов Н характеризует хим. устойчивость ампул из стекол НС-1 и АБ-1 к длительному воздействию водн. р-ров с различными рН. Установлен характер изменения конц-ии ионов Н и величина наибольшего сдвига рН при длительной обработке в автоклаве при 2 атм и длительном хранении в нормальных условиях. Полученные результаты показывают необходимость учета срока хранения ампул при выборе состава стекла для ампулирования медицинских инъекционных р-ров. Срок годности ампулированного препарата должен устанавливаться в строгой зависимости от марки стекла, применяемого для изготовления ампул.

Л. Михельсон

78679. Новые лекарственные препараты. Подлевская (Nowe leki. Podlowska Alicja), Farmas. polska, 1956, 12, № 8, 217—219 (польск.)

78680. Новые седативные и спотворные средства. Кручинский (Nowe leki uspokajajace i nasenne. Krowczyński L.), Farmas. polska, 1957, 13, № 5, 121—124 (польск.)

78681. Силиконы и их применение в фармацевтической промышленности. Попа, Лейба (Siliconii și întrebuințarea lor. Popa I., Leiba H.), Farmacia (Roman.), 1956, 4, № 2, 147—154 (рум.)

78682. О хранении лекарственных средств. Досева (За съхраняване на лекарствените средства. Досева М.), Фармация (Бълг.), 1956, 6, № 3, 9—10 (болг.)

78683. Сульфамиды в современной медицине и в фармацевтической промышленности. Модрич (Mjesto sulfonamida u proizvodnji i potrošnji farmaceutskih sirovina. Modrić Dragan), Kemija u nindustriji, 1957, 6, № 3, 94—96 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Обсуждается вопрос о месте, занимаемом сульфамидами (I) в современной медицине и в произ-ве фармацевтич. препаратов в сравнении со все возрастающим применением антибиотиков (II). Автор приходит к заключению, что II не вытесняют I, а, напротив, дополняют друг друга и даже I имеют преимущество перед II. За последние годы открыты новые области применения I, а в связи с этим получен ряд новых препаратов. В статье приведены данные общей продукции I в США с 1945 по 1956 г. включительно, а также потребление I в Югославии, непрерывно возрастающее. Указывается важная роль «Плива» — фармацевтич. и хим. з-да в Загребе. Автор сообщает, что размер местного произ-ва I вполне удовлетворяет потребности страны, тогда как продукция II единственного з-да не удовлетворяет потребности страны и требует расширения произ-ва для отказа от импорта II. Л. Михельсон

78684. Приготовление натриевой соли моноидметансульфокислоты. Фань Чжун-синь, Яосю тунбао, 1957, 5, № 1, 20—21 (кит.)

78685. Приготовление некоторых сульфамидов, N^4 -монозамещенных дикарбоновыми кислотами. Селмицу, Кручану, Дрок (Prepararea unor sulfamide N^4 -monosubstituite cu acizi dicarboxilici. Selmicu L., Cruceanu I., Droc I.), Farmacia (Roman.), 1956, 4, № 2, 142—147 (рум.)

78686. Опытное изготовление антитуберкулезного препарата пиразинамида. Сюй Кай-кунь, Ван Цуй-хэн, Хо Чжэнь-чжэнь, Хуасюэ плацаэ, 1957, № 4, 148—150 (кит.)

78687. Приготовление бутадиона для лечения подагры и артрита. Сюй Кай-кунь, Ван Цуй-хэн, Хо

Чжэнь-чжэнь, Хуасюэ шицзе, 1957, № 9, 400—402, 403 (кит.)

Приведены стадии получения 1,2-дифенил-4-н-бутил-3,5-пиразолидиндиона. К. Т.

78688. Приготовление пирамидона. Чжу Бао-цзе, Яосюэ тунбао, 1957, 5, № 9, 405—409 (кит.)

Приведены стадии получения пирамидона. К. Т.

78689. Преднизон и преднизолон. Ери (Prednison a prednisolon. Jerie Pavel), Vnitřní lékařství, 1956, 2, № 5, 462—464 (чешск.)

Обзор. Описаны свойства и лечебное применение. Библ. 5 назв. Т. Зварова

78690. Опытное приготовление риванола. Сюй Кай-кунь, Чэнь Шунь-и, Яосюэ тунбао, 1957, 5, № 4, 157—159 (кит.)

78691. Поливинилпирролидон. Шурц (Polyvinylpyrrolidon. Schurz Josef), Wiss. Ann., 1957, 6, № 11, 785—790 (нем.)

Поливинилпирролидон (I) — высокополимерное соединение, получено полимеризацией мономера — N-винилпирролидона (II). Очищение от II для применения в медицине I необходимо из-за токсичности II. Очищ. р-р I высушивается или поступает как таковой на дальнейшую переработку. В зависимости от способа сушки его получают в виде белого порошка или в виде твердых пленок. Даже незначительная неоднородность вступавших в полимеризацию исходных продуктов, несмотря на физ.-хим. их гомогенность, объясняет различное физиологич. действие конечных продуктов. Однако однородность конечных продуктов еще не достигается однородностью исходных продуктов. Для применения I в качестве заменителя крови существенное значение имеет I определенного мол. веса. Этого добиваются фракционной очисткой (растворением и осаждением) в системе I — ацетон — вода. При этом способе очистки часть продуктов с более низким мол. весом сперва переходит в р-р, а осаждаются затем из р-ра в первую очередь фракции с более высоким мол. весом. I растворим в воде, этаноле и многих органич. р-рителях. Мол. вес I устанавливается определением вязкости, осмотич. давления и коэф. преломления. Для колич. определения I осаждают сперва трихлоразином и затем определяют содержание азота в осадке. Растворением 2,5 до 3,5% неорганич. соли в воде был приготовлен изотонич. р-р I, который носит название «перистон», применяемый как хороший плазмозаменитель. В американских источниках упоминается о 100 000 случаях применения I без всяких осложнений, так как I может подвергаться стерилизации без опасности разложения (при 100°) и не требует определения группы крови. Наиболее подходящей фракцией I является полимер с мол. весом от 40 000 до 50 000. Упоминается название торговых марок заменителей крови на основе I: в Германии (перистон, коллидон, лувискол-30), в США (плаздон, Р. В. Р.-макрозе), в Англии (плазмозан) и Франции (субтозан). I обладает способностью образовывать со многими в-вами достаточно прочные комплексные соединения, в том числе I способен присоединять к себе токсины от комплексного соединения сероальбулина с токсинами, причем это свойство I используется для терапевтич. применения при тяжелых ожогах. I соединяется с рядом лекарственных препаратов, напр. с новокаином, пенициллином и другими антибиотиками, морфином, инсулином, гормонами и др. и вводится в организм в виде добавки вместе с этими препаратами, удлиняя таким образом время их действия в организме. В. Поплавская

78692. Приготовление заменителя икhtiола. Сюй Цзин-чи, Яосюэ тунбао, 1957, 5, № 9, 416 (кит.)

78693. Производственный способ получения трипротамин-сульфата из молок осетровых рыб. Караев

А. И., Алиев Р. К., Осипа Е. Е., Гаузер Е. Г., Игонец Г. Я., АзербСССР элмлар Акад. хәбәрләри, Изв. АН АзербСССР, 1957, № 1, 101—110 (реп. азерб.)

Описана технология получения сухих обезжиренных молок осетровых рыб, а также выделение и очистка трипротамина (I). Отмечено, что в связи с токсич. действием I при вдыхании его в пылевидном состоянии необходимы меры предосторожности при его сушке и фасовке (одевание на нос и рот защитных влажных повязок). Предложен процесс распылительной сушки I в малогабаритных распылительных сушильных установках и намечены пути усовершенствования технологии получения I. А. Вавилова

78694. Испытание алкалоидов на чистоту методом хроматографии на бумаге. Сообщение 3. Алкалоиды опия. Бюхи, Шумахер (Die Reinheitsprüfung der Alkaloide mit Hilfe der Papierchromatographie. 3. Mitt. Opium-Alkaloide. Büchi J., Schumacher H.), Pharmaz. acta helv., 1957, 32, № 7, 273—288 (нем.; реп. англ., франц., итал.)

Для разделения алкалоидов (A) опия предложен метод хроматографии на бумаге. Для идентификации выделенных A [морфин (I), кодеин (II), тебани (III), наркотин (IV), дарцеин (V), папаверин (VI), криптодин (VII)] рекомендуется пользоваться наблюдением в УФ-свете и опрыскиванием реактивом Драггендорфа. При забуферивании бумаги до pH 3,5 значение R_f для чистых I, II, III, IV, V, VI и VII составляет соответственно 0,03; 0,09; 0,39; 0,86; 0,47; 0,76 и 0,15. R_f возрастает с увеличением pH. Хроматографич. метод рекомендуется для определения степени чистоты A. Приведены прописи, предлагаемые для введения в Фармакопею. Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 77442. Т. Леман

78695. Определение морфина в маковых коробочках. Пфайфер (Über die Bestimmung des Morphins in einzelnen Mohnkapseln oder Teilen derselben. Pfeiffer S.), Pharmazie, 1956, 11, № 6, 387—390 (нем.)

78696. Перспективы усовершенствования производства папаверина. Струков И. Т., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 2, 19—23

78697. Алкалоиды сабадиллы. VI. Разделение вератрина и цевадина распределением в противотоке. Зависимость pH от коэффициента распределения. Митчнер, Паркс (Sabadilla alkaloids VI. Separation of veratridine and cevadine by countercurrent distribution. pH vs partition coefficients. Mitchell Human, Parks Lloyd M.), J. Amer. Pharm. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 8, 549—555 (англ.)

Исследование разделения распределением в противотоке вератрина (I) и цевадина (II), содержащихся в экстракте семян сабадиллы (в качестве органич. фазы применялись хлф. и бэл., в качестве водной — 0,5 M фосфатный и 0,5 M цитратный буфер), показало линейную зависимость между pH и коэф. распределения. При использовании хлороформа и 0,5 M цитратного буфера при pH 3,95 достигается совершенное разделение I и II при ограниченном числе стадий; в тех же условиях хорошие результаты разделения I и II получены хроматографированием на колонке с кремневой к-той. Разделение I и II достигается также с применением C₆H₆ в качестве органич. фазы и 0,5 M фосфатного буфера при pH 5,85, но при большом числе стадий; последние условия не применимы для хроматографич. разделения I и II. Усовершенствованный метод титрования I и II в безводн. среде (бэл. или хлф. 0,01 н. HClO₄ в лед. CH₃COOH, пригодный для определения других алкалоидов со сравнимой основностью. Применен спектральный метод (в УФ-свете) анализа II в присутствии I. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 7984. Ю. Вендельштейн

78698. Исследование алкалоид-глюкозидов из *Lycopersicon Humboldtii* Dun. Определение и идентификация томатына. Богда, Маклейт (Untersuchung des Alkaloidglykosids aus *Lycopersicon Humboldtii* Dun. Gewinnung und Identifizierung von Tomatin. Bogdan R., Makleit S.), Pharmazie, 1956, 11, № 6, 376—378 (нем.)
78699. Метод химической оценки действующего начала смесей дигитоксин-гитоксин и препаратов дигиталиса. Кнѳхель (Eine Methode zur chemischen Wertbestimmung von Digitoxin-Gitoxin-Gemischen und Digitalisdragen. Knѳchel H.), Pharmazie, 1956, 11, № 6, 378—387 (нем.)
78700. Алкоголиз и молекулярная перегонка как способ концентрирования витамина А. IV. Применение в полупромышленном масштабе. Мартин, Бласко, Миранда, Сантос (Alcoholisis y destilacion molecular de aceites como medio de concentrar la vitamina A contenida. IV. Aplicacion en escala semi-industrial. Martin C. S., Blasco E., Miranda L., Santos M. T.), Grasas y aceites, 1955, 6, № 4, 180—183 (исп.)
- Сообщение III см. РЖХим, 1957, 39035.
78701. Каротин и производство его концентратов. Вента (Karoten i produkcja jego koncentratow. Wenta J.), Techn. przem. spozywcz., 1956, 5, № 10, 360—362 (польск.)
78702. Новые методы производства витамина В₁₂. (Научн. конференция в Ин-те микробиол.) Алфев В. В., Вестн. АН СССР, 1957, № 1, 113—114
- Работой М. Г. Голышевой установлена возможность использования для получения витамина В₁₂ (I) различных микроорганизмов, из которых наиболее перспективными в производственных масштабах получения I являются *Propionbacterium ahermani*. При помощи данных бактерий удается получить до 150—200 у I на 1 г их массы. При получении I в лабор. условиях и в ферментерах емк. 900 л использовали в качестве питательного субстрата сложные органич. среды, в состав которых входили: кукурузный экстракт, дрожжевой автолизат, глюкоза и т. п. Доказана возможность получения I как в форме концентрата, так и в кристаллич. виде. Разработана технологич. схема получения I ферментативным путем. Н. Д. Иерусалимский, И. В. Конова и Н. М. Неронова показали пути повышения образования I микроорганизмами, основанные главным образом на выделениях более активных видов и штаммов микроорганизмов, вырабатывающих I. Указана также роль метода антиметаболитов — использование невысоких доз в-в, подавляющих образование того или иного продукта обмена, напр. I, что заставляет организм усиливать его синтез. Л. Михельсон
78703. Об инсулине и его растворах. Хан, Хольвер, Зель (Insulin und Insulinlösungen. Hahn I., Hohlweg W., Seel H.), Pharmazie, 1956, 11, № 2, 88—91 (нем.)
78704. Гидрофилизация и лиофилизация веществ растительного происхождения. Ровести (Isolisation et lyophilisation des dérivés végétaux. Rovesti Paolo), Inds parfum., 1956, 11, № 7, 255—258 (франц.)
- Лиофилизацию (Л) можно применять для обезвоживания плазмы крови, экстрактов гормонов, сыворотки, антибиотиков, экстрактов алкалоидов и других физиологически активных в-в, а также фруктовых соков, молока, кофе и пр. Обезвоженные этим методом в-ва можно хранить длительное время, восстанавливая после разбавления водой все свойства исходного р-ра. Продукт, подвергаемый Л, замораживают (очень разб. р-ры предварительно концентрируют обычным способом до 25—30%), затем при (—40) — (—50°) и давл. 0,05—2 мм сублимируют воду. Для полного удаления

воды т-ру постепенно повышают до 30—40°. Приведены схемы установок для Л непрерывного и периодич. действия. Начало см. РЖХим, 1957, 46009.

- В. Красева
78705. Влияние экологических факторов на содержание активных соединений в лекарственных растениях. Новинский (Wplyw czynnikow ekologicznych na zawartosc zwiqzkow czynnych w roslinach leczniczych. Nowinski Marian), Biul. Państw. inst. nauk. leczn. surow. rosl. Poznaniu, 1956, 2, № 2, 94—116 (польск.)
78706. Зависимость между лечебным действием и крепостью настойки лапчатки *Potentilla silverstris*. Ставинский, Гарсткевич (Zależność między działaniem leczniczym a stężeniem nalewek z kłącza pięciornika. Stawinski K., Garstkiewicz T.), Farmac. polska, 1957, 13, № 2, 35—36 (польск.)
78707. Химический состав *Inula Helenium* L., применяемого для приготовления лекарственных средств. Сюй Чжи-фан, Хуасюэ шицзе, 1957, № 9, 403—404 (кит.)
78708. О контроле и приемах переработки шиповника. Степанова О. С., Альтер Е. Н., Аптечн. дело, 1957, 6, № 1, 35—37
- Изготавливаемый из сухих плодов шиповника экстракт, консервированный сахаром и выпускаемый Одесским химико-фармацевтич. з-дом под названием холосаса (Х), применяется при заболеваниях печени и желчных путей. Препарат должен содержать $\geq 1,35\%$ органич. к-т (в пересчете на яблочную к-ту). Содержание аскорбиновой к-ты (I) не регламентируется, но присутствие ее улучшает качество препарата и определение ее в Х уделяется внимание. Указано, что для определения I по методике Временных технических условий 1951 г. не дает точных результатов. Рекомендуется выведение их исследуемого продукта балластных в-в спец. обработкой, основанной на экстракции их эфиром или центрифугированием. Анализ сырья для получения Х по Государственной фармакопее СССР VIII показывает колебания в содержании I в шиповнике, поступающем от изготовителей, не обращающих внимания на сорт и вид сырья, что снижает качество препарата. Во избежание потерь I в результате технологич. обработки на з-де цех изготовления Х реконструирован: введены в действие вакуумкотлы и экстракт шиповника получают перколяционным способом, что способствует сохранению I в препарате. Л. Михельсон
78709. Исследование лакричного корня. Йонг (Onderzoekingen over succus liquiritiae. Jong J. C. de), Pharmac. weekbl., 1956, 91, № 11, 385—393 (гол.)
- Обзор. Библ. 21 назв. А. В.
78710. Применение настоек лекарственных растений, произрастающих в области Крайова. Минчев (Difuzarea ceaiurilor medicinale în regiunea Craiova. Mince G.), Farmacia (Român.), 1956, 4, № 3, 270—273 (рум.)
78711. Контрольные требования на смеси лекарственных трав по Чехословацкой фармакопее 2. Сухар, Блажек (Kontrolné konstanty čajovín (čajových zmesí) CsL 2. Suchár Anton, Blažek Zdeněk), Farmácia (Ceskosl.), 1956, 25, № 3, 68—73 (словац.)
78712. Галеновые препараты, содержащие пенициллин. Ечмен (Galenski pripravci s penicilinom. Ječmen Jaroslav), Farmac. glasnik, 1957, 13, № 3—4, 103—119 (сербо-хорв.; рез. нем.)
- Обзор свойств пенициллина и наиболее известных галеновых его препаратов и указания по асептич. применению этого антибиотика, а также предложения к дополнению Югославской фармакопее II. Обзор. Библ. 22 назв. Резюме автора

78713. Аминные производные пенициллина-V. Рабасса-Бальеро, Джовамбатиста (Penicilinos de aminas V. Rabassa Ballaró Roger, Giovambattista Nicolas), Cient. e invest., 1956, 12, № 2, 79—80 (исп.)

78714. Каталитическая гидрогенизация сульфата стрептомицина. Бинецкий, Кабзинский, Мушинский (Uwodornianie katalityczne siarczynu streptomycyny. Biniecki Stanisław, Kabziński Andrzej, Muszyński Eugeniusz), Acta polon. pharm., 1956, 13, № 2, 135—136 (польск.)

78715. Ферментный препарат «ронидаза» для лечения последствий травмы и ортопедических заболеваний. Приоров Н. Н., Касавина Б. С., Беленькая Г. М. В сб.: Вопр. травматол. и ортопедии. вып. I, М., 1956, 91—93

Указанный препарат (в жидкой и сухой модификациях) обладает галуронидазной активностью и рекомендуется для наружного применения при различных последствиях травмы (рубцовые контрактуры суставов, рубцы келоидные после ожогов и др.). Жидкий препарат сохраняется с консервантом (тимолом) в течение 25—30 дней (при 3—5°), сухой — до 1 года. Указана методика приготовления жидкого препарата.

А. Вавилова

78716. Применение в фармации веществ, способствующих растворению. Фрюклёф (Löslichkeitsbefördernde ämners användning inom farmacin. Fryklöf Lars-Einar), Svensk farmac. tidskr., 1956, 60, № 26, 601—609 (шведск.)

Обзор. Библ. 17 назв.

А. В.

78717. Новые возможности в области применения глицерина в фармации. Слёйс (Recente farmaceutische toepas singen voor glycerine. Sluis K. J. H. van), Chem. courant, 1957, 56, № 1804, 410—412 (гол.)

Указывается применение в офтальмологии, дерматологии, в качестве противопропеллерных материалов, для снижения токсичности изониазида и в ряде других областей.

К. Т.

78718. О выпадении лекарственных веществ в несовместимых препаратах. Шилль (Inkompatibiliteter av fällningstyp. Schill Göran), Farmac. revy, 1956, 55, № 33, 503—513 (шведск.)

78719. Улучшенный состав люминального и нембуталового эликсиров. Барр, Тайс (An improved formula for phenobarbital elixir and pentobarbital elixir. Barr Martin, Tice Linwood F.), Amer. J. Pharmacy, 1957, 129, № 9, 332—342 (англ.)

Предложены улучшенные составы указанных эликсиров, причем их pH, вид и вкус подобны люминаловому (фармакопей США, XV) и нембуталовому (национальный формуляр X) эликсирам, но в отличие от последних они не требуют фильтрации и сохраняют прозрачность при 25 и 4°, а также имеют меньшую стоимость.

А. Вавилова

78720. Стойкость аскорбиновой кислоты в составе поливитаминного сиропа. Халлен (Hallbarheten av askorbinsyra i tidigare komposition av hexavitaminsirap. Nagra försök. Hallen Sven), Farmac. revy, 1956, 55, № 32, 493—496 (шведск.)

78721. Исследование неионных поверхностноактивных веществ в гидрофильной масляной основе. I. Отбор препаратов. II. Их влияние на потерю воды. Лессхафт, Де-Кей (A study of nonionic surfactants in a hydrophilic ointment base. I. The screening procedure. II. Their effect on water loss. Lesshaft Charles T., Jr, DeKay H. George), Drug Standards, 1957, 25, № 2, 45—51; 51—58 (англ.)

I. Обследовано 47 неионных поверхностноактивных в-в с точки зрения возможности их применения в гидрофильной масляной основе вместо Na-соли лаурилсульфата. Указанному требованию в той или другой

степени удовлетворяют следующие препараты: поли-(II)-этиленгликоль 1000 моностеарт (I), II-этиленгликоль 600 монолаурат (II), II-оксипропилен (III), II-оксипропиленсорбитол-лаурат (IV), твин 20 (V), II-оксипропиленсорбитан монолаурат (G-7596-P) (VI), твин 40 (VII), лауриловый эфир II-оксипропилен (VIII) (VIII), трет-додециловый тиозифир II-этиленгликоля (Nonic 218 и 234), алкиларилловый эфир II-этиленгликоля (Tergitol NP 35 и NP 27 (IX) и продукт конденсации окиси этилена с II-оксипропиленгликолем (Pluronic L 64). С точки зрения устойчивости эмульсии и совместимости эмульгатора с HCl, NaOH и AlCl₃ наиболее эффективным является VIII.

II. Изучено влияние I-IX, препарата G-7596-I, твин 60, стеарата II-оксипропиленоксипропилен и замещенного II-этиленгликолем амида жирных к-т кокосового масла (Ethomid c/15) на способность гидрофильной масляной основы удерживать воду при 1, 3 и 5%-ном содержании поверхностно-активного в-ва. Наиболее удовлетворительный результат получен при испытании VIII.

А. Травин

78722. Тенденция к окислению некоторых масел, содержащих топлёное свиное сало. Санделль (Oxidationstendensen hos nagra salvor innehallande svinister. Sandell Erik), Farmac. revy, 1956, 55, № 19, 311—314 (шведск.)

78723. Изучение вязкости суспендирующих агентов. Джослин, Сперандио (A study of the viscosity of some suspending agents. Joslin Robert S., Sperandio Glen J.), Drug Standards, 1957, 25, № 3, 72—78 (англ.)

Изучены изменения вязкости водн. дисперсий гуммиарабика (I), бентонита (II), альгината Na (III), метилцеллюлозы (IV) и полиэтиленгликольмоностеарата (V) в зависимости от температурных условий их приготовления ~20° и 100° и при хранении в течение 8 недель при ~20, 40 и 60°. Дисперсии I, III и IV становятся с течением времени менее вязкими, в отличие от дисперсий II и V, вязкость которых постепенно возрастает. Более высокая т-ра хранения быстрее изменяет в указанных направлениях вязкость препаратов. Применение кипящей воды при изготовлении дисперсий I благоприятствует сохранению вязкости препарата на постоянном уровне. Для дисперсий III наблюдается обратное соотношение. Во всех случаях при хранении препаратов происходит смещение концентрированных ионов в сторону более кислых pH.

А. Травин

78724. Сравнительное изучение связующих веществ при производстве таблеток. Сантьяго-Монтенегро (Estudo comparativo de aglutinantes na farmacotécnica dos comprimidos. Santiago Montenegro Fernando José), Rev. quim. e farm., 1956, 21, № 9, 17—34 (порт.)

78725. Подсодержащие бактерицидные растворы. Гершенфельд, Уитли (Iodine sanitizing solutions. Gerschenfeld Louis, Witlin Bernard), Soap and Chem. Specialties, 1955, 31, № 12, 189, 191, 195, 197, 217, 219, 223 (англ.)

Исследовано бактерицидное действие имеющихся в продаже йодофоров и других препаратов, содержащих свободный йод и применяемых для санитарных целей. В частности, изучены: настойка йода (Фармакопей США XIV) (2% свободного J); р-р йода NF (Национальный формуляр США IX) (2% свободного J) и др. Активность указанных препаратов сопоставлялась с активностью Cl₂ (по р-ру гипохлорита Na).

Э. Тукачинская

78726. Бензилхлорфенол как дезинфекционное средство. Вавков В. И., Сухарева Н. Д., Чадова Е. К., Ж. микробиол., эпидемиол. и иммунобиологии, 1957, № 3, 100—104

Проведена оценка дезинфицирующего действия бензилхлорфенола (I) (смесь *n*-хлор-*o*-бензилфенола с *o*-хлор-*n*-бензилфенолом). Установлено, что I оказывает бактерицидное действие на культуры золотистого стафилококка и кишечной палочки (100%-ная гибель кишечной палочки в течение 1 часа после обработки 0,5%-ной эмульсией I). А. Вавилова

78727. О стерилизации перевязочных и лечебных средств ионизирующим облучением. Брошкевич (Promieniowanie jonizujące nowym czynnikiem wyjawiania opatrunków i środków leczniczych. Broszkiewicz Roman), Farmac. polska, 1957, 13, № 4, 86—90 (польск.).

78728. О методе испытания сырого крезола. Бём, Хорн (Zur Gehaltsbestimmung des rohen Kresols. Boehm Th., Horsch W.), Pharmazie, 1956, 11, № 6, 373—376 (нем.).

78729. Полярография и ее применение для анализа лекарственных веществ. Ниньо (Полярографията и приложението и за анализ на лекарствата. Ниньо Н.), Фармация (Бълг.), 1956, 6, № 1, 16—20 (болг.).

78730. Применение комплексонов для анализа фармацевтических препаратов. Доманж (Utilisation des complexons. Domange L.), Ann. falsific. et fraude, 1957, 50, № 583—584, 269—281 (франц.).

Обзор. Библ. 68 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 32138. А. В.

78731. Флуоресценция и применение ее в фармацевтическом анализе. Лисовский (Fluorescencia i zastosowanie jej w analizie farmaceutycznej. Lisowski Zepo n), Farmac. polska, 1956, 12, № 5, 120—123 (польск.).

78732. Применение титрования в неводных растворах при изготовлении лекарственных препаратов. Галло (Le titolazioni in solventi non acquosi applicate ai medicamenti. Gallo Ulisse), Boll. chim. farmac., 1957, 96, № 9, 393—422 (итал.).

Обзор. Библ. 87 назв. А. В.

78733. Скоростной метод определения окиси цинка в аптечных условиях. Лю Чан-чжи, Ясюэ тунбао, 1957, 5, № 2, 68—71 (кит.).

78734. Химическое и спектрофотометрическое определение синтетических антигистаминных препаратов. Селлес, Родригес (Valoracion quimica y espectrofotometrica de los antihistaminicos de sintesis. Selles E., Rodriguez A. M.), Galenica acta, 1956, 9, № 1—2, 33—80 (исп.).

Изучены разные методы определения антигистаминных препаратов (I) — антергана, неоантергана, антистина, ирибензамина, бенадрила, синопена, новаргена и фенергана. Соли I можно определить с большой точностью титрованием их р-ров в C_5H_5N метилатом Na с тимоловым синим. Соли I и основания определяются также титрованием их р-ров в безводн. CH_3COOH хлорной κ -той с кристаллич. фиолетовым или алым красным или потенциометрически со стеклянным и каломельным электродами. Скачок потенциала в точке нейтр-ции должен быть 60—100 мВ. Титрование хлоргидратов в CH_3COOH лучше проводить в присутствии $(CH_3COO)_2Hg$. Объемные методы недостаточны точны при кол-вах I < 50 мг. При нескольких сантитраммах I рекомендуется осадить их в виде окрашенных рейлекатов, растворить осадок в ацетоне и спектрофотометрировать. При миллиграммовых кол-вах осаждают в щел. р-ре диэтилкрамином и спектрофотометрируют ацетонные р-ры. Соответствующие пределы конц-ий 10—100 мг и 4—40 мг/100 мл. Для анализа спектрофотометр Уникам лучше подходит, чем фотометр Пульфриха. Библ. 110 назв. Г. Вигдоревич

78735. Микрохимическая идентификация барбитуратов медно-аммиачным реагентом. Ромейн (De mic-

rochemische identificatie van barbitalen met koperammoniak-reagens. Romijn H. M.), Pharmac. weekbl., 1957, 92, № 12, 397—406 (гол.).

78736. Фотометрический метод определения гидразид азоникотиновой кислоты. Веслей-Хаджия, Абаффи (Fotometrijska metoda za odredivanje hidrazida izonikotinske kiseline. Wesley-Hadžija Božena, Abaffy Fedor), Acta pharmac. jugosl., 1957, 7, № 3, 137—142 (сербо-хорв.; рез. англ.).

Описан простой, точный и чувствительный метод определения негидролизованного гидразида азоникотиновой κ -ты (I), основанный на измерении интенсивности желтой окраски, развивающейся при действии на испытуемый р-р 4%-ного р-ра *n*-диметиламинобензальдегида (II) в 2 н. H_2SO_4 . При употреблении 0,1 мл р-ра II максим. интенсивность окраски наблюдается через 10 мин.; окраска устойчива 15 мин. Закон Бера выполняется при 10—40 γ /мл I при 425 м μ . Измерения производили в спектрометре Фишера, модель AC с фильтром 425B, с 2,3 см-кюветами. Для определения I в таблетках 20 таблеток измельчают, навеску (эквивалентную ~50 мг I) растворяют в 20 мл воды, разбавляют до 100 мл; для анализа употребляют 2,5 мл р-ра. При анализе р-ров для инъекций 2 мл 2%-ного р-ра или 1 мл 4%-ного р-ра разбавляют до 100 мл. Т. Левин

78737. Полярографическое изучение дерматол и родственных ему соединений. Нагаса, Игута, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 8, 832—836 (японск.; рез. англ.).

Полярографически изучены основная соль галлата висмута (дерматол) и родственные ему соединения. Результаты подтвердили предложенную ранее авторами структуру этих соединений. На основании полученных данных сделан вывод о возможности идентификации и определения чистоты этих в-в. Микроопределение висмута проводилось колориметрич. титрованием галловой κ -той. Резюме авторов

78738. Хроматография на бумаге некоторых сульфамидов. Идентификация сульфадиазина, сульфатиазола и сульфаметазина в таблетках. Абаффи, Кведер (Papirna kromatografija nekih sulfonamida. Dokazivanje sulfadiazina, sulfatiazola i sulfametazina u tabletama. Abaffy Fedor, Kveder Sergije), Acta pharmac. jugosl., 1956, 6, № 3-4, 197—200 (сербо-хорв.; рез. англ.).

Фильтровальную бумагу ватман № 1 пропитывают буферными р-рами: фосфатным (4 г KH_2PO_4 в 100 мл воды), карбонатным (4 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ в 100 мл воды) и Мак-Ильвайна (рН 8), и выполняют на ней разделение сульфадиазина, сульфатиазола, сульфаметазина, сульфатуанидина, сульфамеразина, сульфаниламины и фталилсульфатиазола, пользуясь в качестве проявителя смесью n - C_4H_9OH - H_2O (2:1); значение R_f для указанных соединений соответственно для трех указанных буферных р-ров: 0,71, 0,10, 0,51; 0,68, 0,29, 0,67; 0,78, 0,31, 0,80; 0,41, 0,43, 0,45; 0,81, 0,18, 0,77; 0,52, 0,54, 0,58; 0,47, 0,07, 0,27. Для определения сульфадиазина, сульфатиазола и сульфаметазина в таблетках в качестве экстрагента рекомендуют пиридин; разделение ведут в восходящем или нисходящем потоке на бумаге, пропитанной буферным р-ром Мак-Ильвайна (рН 8), с указанным проявителем. Для обнаружения пятен бумагу опрыскивают 1%-ным спирт. р-ром *n*-диметиламинобензальдегида и выдерживают в парах HCl . Т. Левин

78739. О титриметрическом определении и микрохимическом поведении моногидразинфталазина и дигидразинфталазина. Кавикки-Сандри (Sul dosamento volumetrico e sul comportamento microchimico della monidrazino ftalazina e della diidrazino

ftalazina. Cavićchi Sandri G.), Boll. chim. farm., 1957, 96, № 10, 431—436 (итал.)

Для определения моногидразинфталазина (I) и дигидразинфталазина (II) предложены броматный и периодатный методы. Избыток Br_2 или HJO_4 определяют титрованием J_2 , выделившегося из KJ , 0,1 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Точность определения 0,01—0,025 г I или II — удовлетворительная. Установлено, что на окисление одной группы N_2H_4 расходуется 4 экв Br (или J). При употреблении в качестве окислителя р-ра $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в щел. среде и оттитровывании образовавшегося $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,1 н. р-ром KMnO_4 после подкисления H_2SO_4 , на одну группу N_2H_4 расходуется 4 экв O , что указывает на сходный характер процессов окисления, протекающих при использовании всех трех окислителей (KBrO_3 , HJO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$). Для идентификации I и II предложены микрокристаллоскопич. методы.

Т. Леви

78740. Новый ускоренный гравиметрический метод определения диметиламинофенилдиметилпиразолона (пирамидона). Дик, Флоря (O nouă metodă expeditivă pentru dozarea dimetil-amino-fenil-dimetilpirazolonei (piramidonului) pe cale gravimetrică. Dick I., Florea I.), Comun. științ. și tehn., 1956, 2, 63—68 (рум.; рез. русск., франц.)

Гравиметрический метод определения пирамидона (I) основан на его осаждении в форме соединения $[\text{Sn}(\text{SCN})_6 \cdot \text{H}_2\text{Pyr}_2]$, представляющего собой соль комплексной гексасульфиданооловянной к-ты и I. Навеску 0,1—0,2 г растворяют в ~10 мл воды, добавляют 50 мл реактива (30 г NH_4SCN растворяют в 90 мл воды, 10 г SnCl_4 растворяют в 10 мл воды и добавляют 2 мл конц. HCl и оба р-ра смешивают); образовавшийся осадок через 30—45 мин. отфильтровывают, промывают реактивом, разб. водой в отношении 1:5, затем 0,5 н. HCl , эфиром, сушат в вакуум-экзикаторе и взвешивают. Фактор пересчета на I составляет 0,4963, продолжительность определения 1—1,5 часа. Погрешность определения от -0,14 до +0,15%.

Т. Леви

78741. Хроматография алкалоидов на бумаге. III. Идентификация и полуколичественное определение скополамина в препаратах новоопонскополамин и морфиндиоланскополамин. Рейхельт (Papirová chromatografie alkaloidů III. Důkaz totožnosti a semikvantitativní stanovení skopolaminu v přípravcích Novopon-scopolamin a Morphin-diolan-scopolamin. Reichelt J.), Českosl. farm., 1957, 6, № 5, 249—251 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Для определения небольших кол-в скополамина (I) в присутствии морфина и этилморфина, даже при кол-в. соотношении 1:100:120, 2,0 мл препарата разбавляют 3,0 мл воды и подщелачивают NaOH по фенолфталеину. Смесь экстрагируют CHCl_3 , вытяжки фильтруют и дополняют CHCl_3 до 50 мл. Кол-во р-ра, содержащее 48—50 γ бромистоводородного I, выпаривают до объема ~0,5 мл и хроматографируют на бумаге, насыщ. спирт. р-ром формамида, смесью $\text{C}_6\text{H}_6\text{-CHCl}_3$ (1:1) в течение 50 час. Положение пятна I устанавливают р-ром Драгендорфа (II). Кусок бумаги, содержащий пятно в параллельном опыте, вырезают и экстрагируют смесью уксусной к-ты (6 мл), метанола (III) (50 мл) и воды (до 100 мл). Экстракт выпаривают досуха, растворяют в ~2 мл горячего III, выпаривают до 0,5 мл и количественно переносят на бумагу, импрегнированную 0,2 н. KH_2PO_4 . Хроматографируют ~30 час. смесью изопропанол-вода (75:25), после чего хроматограмму высушивают и опрыскивают II. Кол-во I устанавливают сравнением с величиной и интенсивностью пятен, полученных хроматографированием р-ров I с известной конц-ией. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 31090.

Н. Туркевич

78742. Фотонейфелометрическое определение кофеина. Бернштейн В. Н., Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 6, 744—748 (рез. англ.)

Разработана фотонейфелометрич. методика определения кофеина в растительном материале (навеска 1 г). Ошибка определения 3—5%. Предложена методика фотонейфелометрич. определения кофеина в 10 и 20%-ных р-рах кофеинбензоата натрия, выпускаемых промышленностью, и определения кофеина в лекарственных смесях, содержащих кофеин (0,05) или кофеинбензоат натрия (0,1).

Резюме автора

78743. Химические способы определения антибиотиков. V. Колориметрическое определение хлортетрациклина. Какэми, Уно, Миякэ (Kakemi Kishiro, Uno Toyozo, Miyake Tsuneko), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 8, 903—906 (японск.; рез. англ.)

Смесь водн. р-ра хлоргидрата хлортетрациклина (I) аминопирина, NaOH и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ нагревают 45 мин. при 30° , подкисляют CH_3COOH , извлекают амилацетатом и вытяжку подвергают колориметрич. определению при 564 мμ. Метод дает возможность определять I с точностью большей, чем 2%, в присутствии тетрациклина (II) и окси-II, если кол-во последних не превышает 20%. Определение I в водн. р-рах, подвергшихся после долгого стояния некоторому разложению, хорошо совпадает с данными, полученными при применении хлоргидратного и особенно биогич. метода. Часть IV см. РЖХим, 1958, 37236.

А. Травин

78744. Определение дигитоксина реакцией Бальес. Сальес, Сальес-Флорес (Sobre la valoración de la digitoxina mediante la reacción de Baljet. Selles E., Selles Flores E.), Galenica acta, 1955, 8, № 4, 351—372 (исп.)

Библ. 25 назв.

А. В.

78745. Техника количественного анализа сульфамидов по фармакопейным методам. Ронда-Белтран, Уэрта-Ортега (Sulfamidas: técnica de elección para su cuantitativa en farmacoepas. Ronda Beltran Joquin, Huerta Ortega Juan A.), Monit. farmac. y terap., 1956, 62, № 1634, 249—251 (исп.)

78746. О различных изданиях Румынской фармакопеи. Пушкарю (Despre farmacopee și diversele ediții ale Farmacopeei romine. Pușcaru E.), Farmacia (Romîn.), 1956, 4, № 2, 179—182 (рум.)

78747. О наименованиях лекарственных средств и о сокращениях наименований по данным Ph. F. VII. Лейнонен (Lääkkeiden nimien ja nimien lyhennyksen käyttämisestä Ph. F. VII: n mukaan. Leinonen Einar), Suomen apteekkarilehti, 1956, № 22, 421—424 (финск.)

Сравнительные данные о названиях по Финской фармакопее VI и VII изданий.

Р. Т.

78748. Определение температуры плавления по Югославской фармакопее II. Хаджирашидагич (Određivanje tališta prema Ph. Jug. II. Hadžirašidagić Fadila), Farmac. glasnik, 1957, 13, № 11—12, 480—485 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Описан простой и удобный аппарат Вестербурга и приведена методика определения т-ры плавления с помощью этого прибора.

А. Вавилова

78749. Можжевельное масло. Предложение к дополнению Югославской фармакопеи II. Трампетич (Aetheroleum Juniperi. Trampetić Vladimir), Farmac. glasnik, 1956, 12, № 6, 233—243 (сербо-хорв.)

78750 II. Способ получения нового тиосемикарбазида. Урбшат, Титце, Петерсен, Домаг (Verfahren zur Herstellung eines neuen Thiosemicarbazids. Urbschat Ewald, Tietze Ernst, Petersen

кофенна.
1957, 12,определе-
ска 1 г).
одина фо-
20%-ных
ром-стью
ственных
инбензоат
е автора
тибиоти-
портетра-
mi Kii-
ко), Яку-
76, № 8,клина (I)
45 мин.
илацета-
определе-
определять
и тетра-
и не пре-
подверг-
действию,
при при-
и. метода
А. Травин
Бальес.
valoracion
ljet. Sci-
a, 1955, 8,А. В.
ульфами-
а. Бель-
écnica de
Ronda
uan A.),
249—251фармако-
ersele edi-
Farmaciaедств и о
h. F. VII.
lyheny-
Leino-
66, № 22,Финской
К. Т.по Юго-
дагич
adžira-
3, № 11—рбурга и
ния с по-
Вавилова
к допоз-
метич
dimir),
обо-хорв.)икарбаз-
ag (Ver-
carbazids.
etersenSiegfried, Domagk Gerhard) [Farbenfabriken
Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 964495, 23.05.57

Указанный тиосемикарбазид, имеющий лечебное применение, получают обработкой *n*-аминофенилами-
ногуанидина, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$,
тиофосгеном в кислом р-ре и полученный изотиоцианат
переводят затем в присутствии р-рителя в резуль-
тате присоединения гидразина в тиосемикарбазид.
Пример. 105 г влажной пасты изотиоцианата 4-ами-
ногуанидиланилина, полученной из дихлоргидрата ос-
нования с тиофосгеном в разб. водн. р-ре HCl (к-ты)
и выделенной в виде труднорастворимого хлоргидрата
с т. разл. 260°, обрабатывают р-ром 500 г воды и 5 г
конц. HCl (к-ты) при 20°. Массу вливают в течение
3 час. при перемешивании и 0—2° в р-р 50 г 80%-ного
гидразингидрата в 400 г воды. Перемешивают еще
5 час. при 0—2°. Р-р, профильтрованный через уголь,
упаривают в вакууме при 40° до 500 г. Из щел. гидра-
зинового р-ра высаливают хлоргидрат тиосемикарба-
зида 100 г поваренной соли. Выход сухого хлоргидрата
45 г—82% теор., т. пл. 194—195° с разл. (из воды
с небольшим кол-вом HCl-кислоты). Его ф-ла $\text{H}_2\text{N}-$
 $\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-\text{NH}_2$.
HCl, дает в избытке HCl (к-ты) очень легко раство-
римый дихлоргидрат.

Л. Михельсон

78751 П. Метод получения продуктов конденсации
4-ацетиламинобензол-1-сульфамидов с формальдегидом.
Видеман, Штрассбергер (Verfahren zur
Herstellung von Kondensationsprodukten aus 4-Acyl-
amino-benzol-1-sulfonamiden und Formaldehyd. Wie-
demann Otto, Strassberger Lothar) [Che-
mische Fabrik von Heyden A.-G.]. Пат. ФРГ 960190,
21.03.57

Соединения, не описанные в литературе, обладаю-
щие чрезвычайно сильным бактерицидным действием,
хорошо растворимые в разб. щелочах, которые долж-
ны применяться преимущественно в терапии инфек-
ционных кишечных заболеваний, получают р-цией
4-ацетиламинобензол-1-сульфамидов общей ф-лы ацил-
NHC₆H₄SO₂NHR (ацил — остаток органич. моно- или ди-
карбоновой к-ты, напр. уксусной, акриловой, бензой-
ной, малоновой, фталевой, янтарной и R = —CONH₂,
CS—NH₂, —C(=NH)NH₂) с избытком CH₂O или в-вом,
отщепляющим CH₂O, в водн. или водн.-щел. р-ре с рН,
при котором не происходит отщепления ацильной
группы исходного в-ва (рН 7—7,6) при ~20°. 700 г
4-фталиламинобензол-1-сульфамочевины замешивают
в тестообразную массу с 500 мл воды. Затем медлен-
но прибавляют при перемешивании 20%-ный водн. р-р
NaOH до рН 7,5 и 160 мл 40%-ного р-ра CH₂O, остав-
ляют на 24 часа при ~20°, затем при сильном пере-
мешивании медленно прибавляют 20%-ную HCl (к-та)
до рН 3. Выделившиеся кристаллы отсасывают, про-
мывают водой и сушат на воздухе. Получают продукт
конденсации с колич. выходом, т. пл. 160—165°. Ана-
логично получены продукты конденсации CH₂O с
н-фталиламинобензолсульфотиомочевинной, т. разл.
149°, н-фталиламинобензолсульфогуанидинной, т. разл.
152°, 4-ацетиламинобензол-1-сульфомочевинной, т. разл.
220°.

М. Старосельская

78752 П. Гидразиносульфонилфениламидопропандиол-
и их получение. Грегори (Hydrazinosulfonyl-
phenylamidopropanediols and preparation. Gregory
Walter A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат.
США 2761876, 4.09.56

Атом F в соединениях типа *n*-FSO₂C₆H₄CH(OH)CH-
(NHAcyl)CH₂OH легко замещается на остаток гидра-
зина или замещ. гидразинового р-цией с последними в их
избытке, или в присутствии щел. катализаторов при
т-ре < 40°. Этим путем синтезированы *dl*-трео-1-(*n*-
гидразино)- (т. пл. 162—165°) *dl*-трео-1-(*n*-1-метилгидра-
зино)-, *dl*-трео-1-(*n*-1,2-диметилгидразино)- и *dl*-трео-

1-(*n*-2-фенилгидразино)-сульфонилфенил-2- (α,α-ди-
хлорацетамидопропандиол)-1,3 и *dl*-трео-1-(*n*-гидрази-
носульфонилфенил)-2-ацетамидопропандиол-1,3.

З. Бамдас

78753 П. Способ получения 2-бутиламинов, замещен-
ных в положении 4 двумя гидроксильными ароматическими радикалами (Procédé de préparation de
butylamines 2 disubstituées en position 4 par des ra-
дикаux aromatiques hydroxylés) [Soc. des Laboratoires
Labaz, Soc. belge de l'Azote et Produits chimiques du
Marly S. A.]. Франц. пат. 1110706, 16.02.56

Дизамещенные в 4 положении 2-бутиламины общей
ф-лы RR'CHCH₂CH(NH₂)CH₃ (I), где R и R' — ароматич.
радикалы, имеющие ≥ 1 группы OH, получают по
схеме: RCH=CHCOCH₃ (II) + R'N → RR'CHCH₂CHCOCH₃
(III) RR'CHCH₂CH(NH₂)CH₃ (IV) → I. К нагретой до
80° смеси 3 молей II (R—4-CH₃OC₆H₄) (IIa), 6 молей
о-крезола и 750 мл толуола прибавляют за ~ 30 мин.
при 90° 17 г (C₆H₅COO)₂, поднимают т-ру до 100°, при-
бавляют при этой т-ре за 30 мин. 6,5 г конц. H₂SO₄, на-
гревают постепенно до кипения, кипятят 7 час., выли-
вают в горячем виде в 2 л 10%-ного р-ра Na₂CO₃, органич.
слой промывают разб. HCl и отгоняют р-рителем;
при дробной перегонке остатка получают III (R—
4-CH₃OC₆H₄, R'—2,3-OH, CH₃-C₆H₅), выход 24 г, т. пл.
114° (из смеси бзл.-пиклогексана), и III (R—4-CH₃-
OC₆H₄, R'—4-OH, 3-CH₃C₆H₅) — продукт конденсации
в пара-положении к группе OH (IIIa), выход 262 г,
т. кип. 224—234°/10 мм, т. пл. 126° (из бзл.). Аналогично
получают следующие III (указаны R, R', т. пл. в
°С): C₆H₅, 3,4-CH₃, OH—C₆H₅, 132 (из бзл.-циклогекса-
на); 4-ОНC₆H₄, 4-CH₃OC₆H₄, 128 (из бзл.-пиклогексана);
2-ClC₆H₄, 3,4-CH₃, OH—C₆H₅, 117; 3,4-CH₃O, OH—C₆H₅,
3,4-CH₃, OH—C₆H₅, т. кип. 270—280°/13 мм; 3,4-(CH₃O)-
C₆H₃, 3,4-CH₃, OH—C₆H₅, 144; 4-ОН, 3-CH₃C₆H₅, 3,4-ме-
тилендиоксифенил, 147; 2-оксинафтил-6, C₆H₅, 290,
т. кип. 315°/1,5 мм. Смесь 0,34 моля IIIa и 1,36 моля
HCOONH₄ нагревают 3 часа при 140°, поднимают т-ру
за ~ 1 час до 180°, выдерживают 5 час. и выливают в
горячем виде в холодную воду; осадок полученного та-
ким образом формильного производного (115 г) кля-
тят 8 час. со смесью 0,5 л конц. HCl и 1 л воды, разбав-
ляют 3 л воды и обрабатывают р-ром NaOH; получают
IV (R—4-CH₃OC₆H₄, R'—3,4-CH₃, OH—C₆H₅) (IVa),
т. пл. 119°. Аналогично получают следующие IV (ука-
заны R, R', т. пл. в °С): 2-ОН, 3-CH₃C₆H₅,
4-CH₃OC₆H₄, 97; 4-ОН, 3-CH₃C₆H₅, 2-ClC₆H₄, 109;
4-ОН, 3-CH₃C₆H₅, 3-CH₃O, 4-ОНC₆H₄, 135; 4-ОН,
3-CH₃C₆H₅, 3,4-метилendioксифенил, 139; 4-ОН,
3-CH₃C₆H₅, C₆H₅, 92; 4-ОНC₆H₄, 4-CH₃OC₆H₄, 88. Р-р 86 г
IVa в 2 л конц. HCl нагревают 5 час. при 130° и давл.
5—10 атм, разбавляют 5 мл воды, содержащей 5 г гид-
рохинона, обесцвечивают углем, обрабатывают
30%-ным р-ром NaOH до рН 6,6, фильтруют и подщела-
чивают до рН 8,6; получают I (R—4-ОНC₆H₄, R'—
4-ОН, 3-CH₃C₆H₅) (Ia), выход 24 г, т. пл. 180° (разл.);
действием сухого газообразного HCl на высушенный
Ia получают его хлоргидрат. При дальнейшем подщелачивании
реакционной смеси (до рН 9,6) получают
18 г не вошедшего в р-цию IVa. Аналогично получают
следующие I (указаны R, R', т. пл. в °С): 4-ОНC₆H₄,
2,3-ОН, CH₃-C₆H₅, ~ 160; 3,4-(ОН)₂C₆H₃, 3,4-CH₃, OH—
C₆H₅, > 260; 4-ОНC₆H₄, 4-ОНC₆H₄, > 260 (разл.). Пре-
параты, особенно замещенные группой OH в положе-
нии 4 ароматич. радикалов, обладают в малых дозах
интенсивным и продолжительным действием. Проме-
жуточные IV обладают антиэкстрасистолич. действием.

А. Травин

78754 П. Способ получения третичных аминосоединений.
Ясман, Пфанц (Verfahren zur Herstellung von
tertiären Aminoalkoholen. Jassmann Edgar,
Pfanzen Hermann), Пат. ГДР 12912, 22.03.57

Для получения третичных аминоспиртов β-галоидкетоны общей ф-лы AgCOCHR'CHNR''X (Ag может быть замещ. фенил, R' и R'' = H и (или) алкил и X = Cl, Br или J) вводят в р-цию с магниорганич. соединениями ф-лы R''MgHal , где R'' — циклоалкил, алкил, аралкил или любой ароматич. радикал. Полученный при этом продукт р-ции превращают в соответствующий амин-алкоголь. Выход продукта, представляющего большую ценность как лечебный препарат при спазмофилии, намного превышает выходы по известным до этого способам синтеза аналогичных органич. соединений. К приготовленному из 40 г циклогексилбромиды и 6,4 г Mg в 100 мл абс. эфира р-ру Гриньяра прибавляли по каплям р-р 17 г β-хлорпропиофенона в 100 мл абс. эфира при перемешивании, затем реакционную смесь 2 часа кипятили с обратным холодильником, выливали на лед и добавляли избыток конц. HCl (к-ты). После обычной переработки полученный продукт дистиллировали в вакууме и был переработан двумя способами: 1. 12,5 г 1-фенил-1-циклогексил-3-хлорпропанол-1 в смеси с 6 г обезвоженного ацетата калия и 25 мл CH_3OH нагревают ~ 30 мин., затем после добавления 5 г пиперидина смесь еще нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 20 час. После охлаждения реакционный продукт растворяют в разб. HCl (к-те), не растворившаяся часть экстрагируется эфиром. Солянокислый слой подщелачивают NaOH и отделенное основание после растворения его и экстракции эфиром, последующей сушки и испарении в вакууме дистиллируют при 185 до 190°/7 мм хлоргидрат, т. пл. 243—245° (из сп.). 2. Р-р 12,5 г 1-фенил-1-циклогексил-3-хлорпропанол-1 и 10 г пиперидина в 50 мл C_6H_6 кипятят 15 час. Затем отделяют хлоргидрат пиперидина и обрабатывают остаток как описано выше. Получают хлоргидрат с т. пл. 243—245°. В. Поплавская

78755 П. Производные аракилбензойной кислоты. Спитер (Derivatives of aralkylbenzoic acid. Speer for Merrill Eugene) [Bristol Labs Inc.] Пат. США 2759933, 21.08.56

Соединения общей ф-лы $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CON(R)XR'}$ (I) (X — 2-валентный алкиленовый радикал, содержащий 2—6 атомов C с прямой или разветвленной цепью; R — H или низший алкил; R' — пиперидил, морфолил, пирролидин N'-алкилпиперазил, пиперолин или диалкиламил) получают р-цией $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ с алифатич. первичными или вторичными аминами; получены также четвертичные соли I с нетоксичными органич. или неорганич. к-тами, а также с галоидалкилами. Смесь 42,5 г $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ и 48 г SOCl_2 нагревают 1 час при 100°, избыток SOCl_2 удаляют в вакууме, остаток растворяют в 30 мл C_6H_6 , C_6H_6 отгоняют в небольшом вакууме остаток, освобожденный от примесей SOCl_2 , растворяют в C_6H_6 (до объема 200 мл). Смесь 100 мл р-ра $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ в C_6H_6 и р-ра 26 г β-морфолинилэтиламина в 400 мл C_6H_6 нагревают 2 час. при 100°, выливают на лед, подщелачивают NH_4OH , бензольный слой экстрагируют разб. HCl, экстракт подщелачивают NH_4OH и получают амид N-(β-морфолинилэтил)-о-бензилбензойной к-ты, т. пл. 114—115° (из $\text{iso-C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и из циклогексана); хлоргидрат, т. пл. 173—175° (из $\text{iso-C}_6\text{H}_5\text{OH}$), йодметилат, т. пл. 139—140° (из $\text{iso-C}_6\text{H}_5\text{OH}$). Аналогично из 100 мл р-ра $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ в C_6H_6 и р-ра 0,2 моля N-метил-β-(диметиламино)-этиламина в 400 мл C_6H_6 получают амид N-метил-N-диметиламиноэтил-о-бензилбензойной к-ты (перегоняют в высоком вакууме); упомянуто еще значительное число соединений ф-лы I без указания констант. I и их соли могут быть использованы в качестве антиспазматич. и анальгетич. агентов; четвертичные соли I и галоидалкилов могут быть использованы как антисептики и дезинфицирующие средства. Г. Швехгеймер

78756 П. Метод получения новых амидов аминокислот с анестезирующими свойствами. Цервек, Трёскен (Verfahren zur Herstellung neuer anästhetisch wirkender Aminocarbonsäureamide. Zerweck Werner, Trösken Otto) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.] Пат. ФРГ 963427, 09.05.57

Указанные в-ва общей ф-лы $\text{R'NHCOCH}_2\text{N(R)R}$ (где R — алкильные радикалы, связанные друг с другом непосредственно или через гетероатом и R' — циклич. ароматич. радикал, в котором один атом C, стоящий в орто-положении к аминогруппе принадлежит одновременно второму циклу, а второй соединен с алкильным радикалом) получают р-цией R'NH_2 (I) с ClCH_2COCl и последующей р-цией полученного $\text{R'NHCOCH}_2\text{Cl}$ с вторич. амином ф-лы RNHR или I конденсируют с производным диалкиламиноуксусной к-ты общей ф-лы $\text{XOC}\cdot\text{CH}_2\text{N(R)R}$, где X — галоид. Синтезированные соединения I применяют в виде хлоргидратов, или четвертичных аминиевых солей. Р-р 135 г диметиламина в 1500 г C_6H_6 нагревают в течение 10 час. под давл. до 110—120° с 234 г 1-хлорацетиламино-2-метилнафталина (полученного из 1-амино-2-метилнафталина и ClCH_2COCl в CH_3COOH в присутствии CH_3COONa , т. пл. 181—182°, из метанола; (в дальнейшем нафталин-N). После охлаждения отсасывают $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$. HCl, от фильтра отгоняют р-ритель (вакуум) и остаток перекристаллизуют из бензина. Получают 1-(N-ω-диметиламиноацетиламино)-2-метил-N, т. пл. 130—131°. Для получения хлоргидрата в бензольный р-р основания при 0—5° пропускают HCl/газ и получают кристаллы с т. пл. 246—248° (из диоксана-воды). Аналогично получены 1-(N-ω-диэтиламиноацетиламино)-2-метил-N, т. пл. 98° (бзн), хлоргидрат, т. пл. 225—226° (разб. диоксан), 1-(пиперидиноацетиламино)-2-метил-N, т. пл. 103° (бзн), хлоргидрат, т. пл. 219—220° (разб. диоксан), 1-(N-пирролидиноацетиламино)-2-метил-N, т. пл. 78—79° (бзн), 1-(метил-γ-фенилпропиламиноацетиламино)-2-метил-N, т. пл. 148—149° (разб. метанол), хлор-аминоацетиламино)-2-метил-5,6,7,8-тетрагидро-N, т. пл. 226—230/10 мм, хлоргидрат, т. пл. 215—216° (диоксан), 1-(N-ω-пиперидиноацетиламино)-2-метил-5,6,7,8-тетрагидро-N, т. пл. 78—79° (бзн), 1-(метил-γ-фенилпропиламиноацетиламино)-2-метил-N, безцветные кристаллы, т. пл. 94—95° (разб. HCl), 1-(пиперидиноацетиламино)-2-этил-N, т. пл. 95°, хлоргидрат, т. пл. 198—200° (диоксан), 1-(пиперидиноацетиламино)-2,6-диметил-N, т. пл. 142° (бзн — бзн), хлоргидрат, т. пл. 280—281° (води. диоксан), 1-(гексаметиленаминоацетиламино)-2-метил-N, т. пл. 96° (бзн), хлоргидрат, т. пл. 186—187° (диоксан), 1-(гексаметиленаминоацетиламино)-2,3-диметил-N, т. пл. 145° (бзн — бзн), хлоргидрат, т. пл. 217—218° (води. диоксан), 1-(гексаметиленаминоацетиламино)-2,6-диметил-N, т. пл. 105—106° (бензин), хлоргидрат, т. пл. 255—256° (разлож.) (диоксан).

78757 П. Метод получения ω-галоидалкильных эфиров 6-галоид-3-оксibenзойной кислоты. Рунни, Коргер, Неземан (Verfahren zur Herstellung von 6-Halogen-3-oxy-benzoesäure-ω-halogenalkylestern. Runschig Heinrich, Korger Gerhard, Neze-mann Georg) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1000824, 27.06.57

ω-Галоидалкильные эфиры 6-галоид-3-оксibenзойной к-ты (3-оксibenзойная к-та — I) получают этерификацией 6-галоид-I спиртами общей ф-лы $\text{HO(CH}_2)_n\text{X}$, где X = Cl, Br или J и n = 2,3,4,5. Р-цию проводят в присутствии к-т (HCl (газ) или конц. H_2SO_4). В р-р 86 г 6-Cl-I в 250 г 2-хлорэтанола при 100° пропускают в течение 4 часа. HCl (газ). От охлажд. смеси после 20 час. стояния при ~ 20° отгоняют р-ритель (в вакууме), остаток экстрагируют эфиром и эфирный р-р 2 раз промывают р-ром NaHCO_3 . После отгона эфира остаток

обладают цитостатич. действием и могут применяться для лечения опухолей. Б. Дяткин

78762 II. Метод получения повышающих кровяное давление 1,4-эндометиленициклогексилметиламинов. Перш (Verfahren zur Herstellung von blutdrucksteigernden 1,4-Endomethylencyclohexylmethylaminen. Persch Walther) [Cossella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 1001257, 4.07.57

Указанные в-ва получают гидрированием 1,4-эндометилени-2-цианциклогексенов (5), полученных из циклопентадиена и акрилонитрила или его гомологов, в присутствии Pd в 1,4-эндометилени-2-цианциклогексаны, их каталитич. восстановлением Ni при нагревании в 1,4-эндометиленигексагидробензиламин или его гомологи и последующим алкилированием. 1,4-эндометилени-2-цианциклогексен (5), т. кип. 108—113°/45—50 мм, n_D^{20} 1,4888, D_4^{20} 1,008, восстанавливают H_2 в присутствии Pd при ~20° в 1,4-эндометилени-2-цианциклогексан, т. кип. 73—74°/10 мм, т. пл. 46—47°. При последующем гидрировании в присутствии Ni при 120—130° и давл. 80 атм получают 1,4-эндометиленигексагидробензиламин (I), т. кип. 61—63°/10 мм, n_D^{20} 1,4871, D_4^{20} 0,942, 12,5 г I смешивают при охлаждении с 87,5 г 85%-ной $HCOOH$. После прибавления 87,5 г 39 об. % CH_2O смесь медленно нагревают до 60°, выдерживают 3 часа при этой т-ре, затем кипятят 1 час, прибавляют 9 мл конц. HCl (к-ты) и р-р выпаривают в вакууме. Остаток экстрагируют водой, р-р фильтруют, подщелачивают $NaOH$ или K_2SO_3 до сильнощел. р-ции и экстрагируют эфиром. После отгона эфира получают 1,4-эндометиленигексагидробензилдиметиламин, масло, т. кип. 67—68°/11 мм, n_D^{20} 1,4685, D_4^{20} 0,8960. Описанные соединения хорошо переносятся организмом и вызывают устойчивое повышение кровяного давления. М. Старосельская

78763 II. Метод получения терапевтически ценных продуктов конденсации из соединений диенов и хинонов, полученных при помощи синтеза Дильса и Альдера. Петерсен, Домаг (Verfahren zur Herstellung von therapeutisch wertvollen Kondensationsprodukten aus Diels—Alder—Anlagerungsverbindungen von Dienen an Chinone. Petersen Siegfried, Domagk Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1002340, 18.07.57

Указанные препараты получают конденсацией продукта диенового синтеза из 1 моля диенового компонента и 1 моля *n*-бензо- или нафтохинона с гидразидом карбоновой к-ты (напр., уксусной, адипиновой, бензойной, пирослизеиной или изоникотиновой) в водн. или водно-спиртовом р-ре при 0—70°. К р-ру 17,4 г циклопентадиенахинона в 100 мл спирта прибавляют по каплям при <25° р-р 13,6 г $C_6H_5CONHNH_2$ в 150 мл H_2O и 10 мл конц. HNO_3 ($D=1,5$). Выделившееся при охлаждении коричневое масло кристаллизуется в холодильнике. Полученные кристаллы растворяют в диметилформамиде при 40—50° и после осаждения водой получают кристаллы [моно-циклопентадиенхинон)-гидразон] (I) бензойной к-ты, желтоватые кристаллы, т. разл. 170—171°. Выход 17 г. Аналогично получены I пирослизеиной к-ты, т. разл. 162°, I изоникотиновой к-ты, желтые кристаллы, т. пл. 127—133°, моно-(бутадиенахинон)-гидразон изоникотиновой к-ты, т. разл. 180—190°, моно-(циклопентадиеннафтохинон)-гидразон изоникотиновой к-ты, т. разл. 164°, моно-(бутадиеннафтохинон)-гидразон изоникотиновой к-ты, т. разл. 170°. Описанные соединения являются ценными промежуточными продуктами для синтеза лекарственных в-в и для защиты растений. Они обладают химиотерапевтич. и туберкулостатич. свойствами и значительно превосходят стрептомицин и *n*-аминосалициловую к-ту. М. Старосельская

78764 II. Гетероциклические соединения типа халконов. Дёйч, Гарсия (Heterocyclic chalcone com-

pounds. Deutsch Daniel H., Garcia Eugene N.) [Lasdon Foundation, Inc.]. Пат. США 2754299, 10.07.56

Конденсацией 3- $HOCH_2CH_2CHO$ с 2-ацетилфурфуром или 2-ацетилтиофеном в CH_3OH в присутствии CH_3ONa (6 час., 20°) синтезированы 2-(3-оксипропильномил)-фуран, т. пл. 144,5—146° (из бэл.) и 2-(3-оксипропильномил)-тиофен, т. пл. 141,5—143° (из бэл.), являющиеся ингибиторами некоторых ферментов организма. Э. Бамдас

78765 II. Способ получения продуктов конденсации формальдегида с оксифлавоносульфокислотами. Кох, Рейзер (Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd-Kondensationsprodukten von Oxyflavonsulfonsäuren. Koch Conrad, Reiser Mario) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 957945, 14.02.57

При р-ции кверцетин-6'-сульфокислоты или морин-сульфокислоты с 28,6%-ным р-ром CH_2O в разб. H_2SO_4 или HCl (2 часа, 100°) или в присутствии разб. р-ра $NaOH$ (4 дня, 20°, в атмосфере N_2 , в темноте) образуются терапевтически активные продукты конденсации, выделяемые после концентрирования реакционных р-ров, разбавления остатка ацетоном и CH_3COOH и отгонки ацетона. Э. Бамдас

78766 II. Способ получения производных 2-метил-5-окси-6,7-фуранохромена. Риттер, Кунш (Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 2-Methyl-5-ox-8-methoxy-6,7-furanochromons. Ritter Ludwig, Kunsch Heinz) [Hefa G. m. b. H. Chemisch-pharmazeutische Fabrik]. Пат. ФРГ 952899, 22.11.56

Для получения растворимых в воде производных 2-метил-5,8-диметокси-6,7-фуранохромена (I) 5-оксифуран (II) конденсируют с эфирами моногалогенуксусной или гликолевой к-ты; омыление полученных при этом сложных эфиров приводит к 2-метил-5-нароксиметокси-8-метокси-6,7-фуранохромену (III); последний превращают в соли, из которых р-цией со сложными эфирами галогидрированных карбоновых к-т получают соответствующие сложные эфиры. Смесь 25 г II, 70 мл $BrCH_2COOC_2H_5$, 80 г K_2CO_3 и 1250 мл ацетона кипятят, отделяют неорганич. соли, фильтрат упаривают в вакууме, остаток промывают спиртом, растворяют в лед. CH_3COOH и короткое время кипятят с разб. H_2SO_4 ; получают III, выход 45%, т. пл. 278° (из лед. CH_3COOH). Последний получают также нагреванием (15 час.) смеси 25 г II, 65 мл $NOCH_2COOC_2H_5$, 150 г K_2CO_3 и 1250 мл ацетона. Смесь 35 г Na -соли III, 20 г $C_2H_5OOCCH_2CH_2COOC_2H_5$ (IV) и 1 л ацетона кипятят 1,5 часа, фильтруют и осторожно упаривают; получают сложный эфир III с α -оксиаллотом IV, выход 65%, т. пл. 216° (разл.). Аналогично получают сложный эфир III с $CH_3CH_2CHONHCOOC_2H_5$, выход 60%, т. пл. 134—138°. А. Травин

78767 II. Новые нитрофураны с химиотерапевтической активностью. Геве, Майкелс (New chemotherapeutic nitrofurans. Geve Gabriel, Michels Julian G.) [The Norwich Pharmacal Co.]. Пат. США 2746960, 22.05.56

Предложены новые хим. соединения, обладающие химиотерапевтич. активностью против микробных инфекций при применении внутрь, хорошо переносимые и имеющие следующее строение: $(NO)_2OSN=CHCH=C-CH=N-N-CH_2CH_2XC=O$, где X—H,

иминогруппа или CH_3 . Описан синтез N-(5-нитро-2-фурфуриден)-1-амино-2-имидазолидона (I), N-(5-нитро-2-фурфуриден)-1-амино-2-пирролидона (II) и N-(5-нитро-2-фурфуриден)-3-амино-2-тиазолидона (III). Пример 1: Для получения I исходят из N-карбатохс-N-(2-бензальминоэтил)-N'-бензальгидразина (IV), который получают следующим образом: 146 (0,57-моля) диоксалата 2-аминоэтилгидразина смешивают водой и переводят в р-р прибавлением 15%-ного

р-р NaOH до щел. р-ции. Смесь охлаждают и щавелевой кислотой Na удаляют фильтрованием, осадок промывают холодной водой. Прозрачный водн. фильтрат нагревают до 55° и обрабатывают 130 мл бензальдегида. Смесь перемешивают 15 мин. и подщелачивают (до pH 8) разб. р-ром NaOH. Реакционную смесь охлаждают и экстрагируют эфиром. По отгонке эфира получают N-(2-бензалламиноэтил)-N-бензалтидразин, который растворяют в 300 мл спирта и обрабатывают 57 мл этилового эфира хлоругольной к-ты в течение 35 мин. при 15—25° и pH 7—7,5, поддерживаемым прибавлением 15-ного р-ра щелочи. Продолжают перемешивание 1 час., фильтруют, промывают водой и сушат на воздухе. Выход 107 г (58%), т-ра плавления IV 105—105,5° (из сл.). К 107 г IV прибавляют 300 мл 10%-ной H₂SO₄; смесь перегоняют с паром до прекращения выделения бензальдегида. Водн. р-р затем обрабатывают углем и фильтруют. Прибавляют водн. р-р Ba(OH)₂ в небольшом избытке; выпавший BaSO₄ отфильтровывают и промывают водой. Водн. фильтрат перегоняют в вакууме для отгонки возможно большего кол-ва воды. Прибавляют к остатку CH₃OH, фильтруют и осадок промывают CH₃OH. Метанольный р-р перегоняют; остаток от перегонки сушат способом азеотропной отгонки воды с C₆H₆. Полученный этил 1-(2-аминоэтил)-карбамат очищают перегонкой в вакууме, т. кип. 131—131,5°/2 мм; к нему прибавляют р-р 1,6 г Na в 25 мл CH₃OH. Смесь нагревают, перемешивая, 40 мин. на бане при 103—120°. Собирают 33,5 мл дистиллята с т. кип. 65—72°. Остаток неочищ. 1-амино-2-имидазолидона (V) можно непосредственно использовать для получения I. Для очистки V перегоняют при 200°/2 мм, т. пл. 111,5—112° (из сл.). Неочищ. V растворяют в воде, подкисляют HCl (к-той и обрабатывают р-ром 40 г 5-нитро-2-фурильдегида (VI) в спирте. Получают 34 г I, т. пл. 261—263° (из нитрометана). Пример 2. Для получения II исходят из 1-нитрозо-2-пирролидона, для получения которого 107 г 2-пирролидона растворяют в 650 мл 2 н. HCl (к-ты), р-р охлаждают до —3°. В течение 2 час. прибавляют 91,3 г NaNO₂, так чтобы т-ра не поднималась выше 0°. Затем смесь перемешивают на льду еще 1 час. Прибавляют NaCl до насыщения, смесь экстрагируют эфиром, эфир упаривают, остаток сушат в вакууме; выход 160 г (74%) желтого масла. Это нитрозосоединение электролитически восстанавливают, используя 9 см Hg-электрод в качестве катода, два свинцовых анода в пористой чашке с 10%-ной H₂SO₄ в качестве электролита. Получают ток в 0,158 а/см², применяя ток в 10 а, и поддерживают т-ру при —5°—0°. Для 53 г нитрозосоединения время р-ции 5 час. Появление пузырьков наблюдается через 2 часа и через 5 час. р-р бесцветен. Реакционную смесь экстрагируют эфиром для удаления 3 г желтого масла. Прозрачный водн. р-р обрабатывают р-ром 23 г VI в спирте и охлаждают в рефрижераторе, оставив на ночь. Продукт отфильтровывают, промывают спиртом и эфиром и сушат. Выход 33,8 г (32,5%), т-ра плавления II 233—233,5° (из нитрометана — сл., 1:2). II следует сохранять без доступа света, иначе он быстро темнеет. Пример 3. Для получения III исходят из 2-тиазолидона, который получают, приготовив смесь из 248 г хлоргидрата 2-аминоэтилмеркаптана и 264 г мочевины; смесь нагревают на масляной бане при 170—180° 30 мин., затем при 200° до почти полного прекращения выделения NH₃. Охлажд. смесь перемешивают со спиртом и NH₄Cl отделяют фильтрованием, тщательно промывают спиртом. По упаривании спирта остается масло, которое обрабатывают диоксаном, выпавший осадок отфильтровывают, промывают диоксаном. Диоксан отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Выход

134—140 г (60%), т. кип. 143—150°/3,5—4,5 мм, т. пл. 34—46° (из CS₂), т-ра плавления, полученного 2-тиазолидона 50—52°. 34,7 г этого соединения растворяют в 110 мл 10%-ной HCl (к-ты) и охлаждают до 0°; обрабатывают 15 мин. р-ром 23,8 г NaNO₂ в 70 мл воды при 0—4°; перемешивают на льду 30 мин., твердый 3-нитрозо-2-тиазолидон отфильтровывают и промывают ледяной водой, затем немедленно его электролитически восстанавливают (ртутный электрод, свинцовый анод, 10%-ная H₂SO₄ — электролит; плотность тока 0,159 а/см², т-ра —2 +2°). Восстановление ведут 3 ч. 10 мин. Затем водн. р-р экстрагируют эфиром для удаления маслянистых примесей и обрабатывают 25 г VI в спирте. По охлаждении (оставив на ночь) желтый продукт отфильтровывают и промывают спиртом и эфиром. Выход III 37,5 г (46%), т-ра плавления спирта 1:1 226,5—227° (из нитрометана — спирта 1:1).

Л. Михельсон

78768 II. Соединения пиридинового ряда. Браун (Pyridine compounds. Brown Ellis V.) [Nepere Chemical Co., Inc.] Пат. США 2766251, 9.10.56

Патентуются нитропиридинкарбонные к-ты, получаемые окислением соответствующих нитропиридинов при помощи KMnO₄, HNO₃, SeO₂ и CrO₃. Смесь 20 г 2-окси-3-нитро-5-метилпиридина, 50 мл POCl₃ и 10 г PCl₅ нагревают 2 часа при 115°, выпадает в смесь льда и воды и размешивают до выпадения 2-хлор-3-нитро-5-метилпиридина (I), который извлекают CHCl₃. Аналогично получают 2-хлор-3-нитро-4-метилпиридин (II), выход 80%, т. пл. 46—47° (из петр. эф.). К р-ру 15,7 г I в 75 мл абс. спирта прибавляют при размешивании 8 мл 85%-ного NH₂NH₂·H₂O; получают 2-гидразиноаналог I (III), т. пл. 167—168° (из сл.). К кипящему р-ру 12,6 г III в смеси 400 мл воды и 200 мл CH₃COOH прибавляют 300 мл 10%-ного р-ра CuSO₄, кипятят 15 мин., подщелачивают по охлаждению р-ром NaOH и извлекают C₆H₆; получают 3-нитро-5-метилпиридин (IV), т. пл. 90—91° (из петр. эф.). К нагретой до 150° смеси 3,25 г II и 7 г C₆H₅COOH прибавляют за 5 мин. 5 г Si-порошка, размешивают, обрабатывают по охлаждению смесью CHCl₃ и 20%-ного р-ра Na₂CO₃ и водн. слой извлекают CHCl₃; из объединенного хлороформного р-ра выделяют 3-нитро-4-метилпиридин (V), выход 70%. Р-р 20 г 4-амино-2-метилпиридина в 100 мл конц. H₂SO₄ прибавляют при 10—20° к смеси 350 мл 15%-ного олеума и 175 мл 30%-ного перидрола, размешивают 1 час при 20°, оставляют на 48 час. при ~ 20°, выливают на лед, нейтрализуют NaOH и извлекают C₆H₆; получают 4-нитро-2-метилпиридин (VI), т. пл. 32—34°. Аналогично получают 4-нитро-3-метилпиридин (VII), выход 82%, т. пл. 28—29°. К нагретому до 90° р-ру 1,4 г IV в 100 мл воды прибавляют за 30 мин. при размешивании 3 г KMnO₄, охлаждают до 50°, фильтрат извлекают 3 раза C₆H₆, упаривают до небольшого объема и подкисляют небольшим избытком H₂SO₄; получают 3 нитропиридинкарбонную-5 к-ту, т. пл. 171° (из воды), т. разл. 250°. Аналогично при окислении V, VI, VII, 2-нитро-4-метил-, 2-нитро-3-метил-, 2-нитро-5-метил-, 2-нитро-6-метил-, 3-нитро-2-метил- и 5-нитро-2-метилпиридинов получают следующие нитрозамещенные пиридинкарбонные к-ты (указаны положение NO₂-группы, положение COOH-группы, т. пл. в °C): 3,4, 217 (из воды); 4,2, 152 (разл.); 4,3, 120 (разл.); 2,4, 175 (из воды); 2,3,156 (из воды); 2,5,183 (из воды); 2,6,168 (из воды); 3,2,105 (из воды); 5,2,210. К-ты обладают антибактериальными и противогрибковыми свойствами и употребляются в форме масел и других аналогичных основ.

А. Травин

78769 II. Метод получения S-содержащего пиридина (Verfahren zur Herstellung eines schwefelhaltigen

Pyridons) [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.] Швейц. пат. 310985, 14.01.56

Обладающие способностью вызывать глубокий кратковременный сон S-содержащие пиридоны получают конденсацией α -этил- α -метилацетонитрила (I) с эфиром HCOOH в присутствии щел. реагента (напр., Na, K или алкоголята Na), превращением полученного γ -оксиметилевого соединения действием NH_3 в γ -аминометилевого соединения, с последующей его приватизацией и обработкой H_2S или P_2S_5 . К р-ру 23 г Na в 500 мл сухого спирта прибавляют смесь 97 г 2-цианобутанона-3, т. кип. 78°/19 мм, и 109 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и перемешивают 16 час. при 50°. После отгона основного кол-ва спирта (вакуум) к остатку прибавляют H_2O , отделяют и очищают верхний слой I, масло, т. кип. 80—82°/14 мм; 125 г I и 90 г HCOOCH_3 прибавляют к суспензии 24 г Na в 800 мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ и перемешивают 15 час. при 20°. Полученную Na-соль γ -оксиметилена-I растворяют в H_2O , отделяют и обрабатывают NH_3 . Плохо растворимый в разб. аммиачном р-ре γ -аминометилена-I (II) экстрагируют C_6H_6 , сушат и р-рителем отгоняют в вакууме. Оставшееся масло фракционируют в высоком вакууме, т. кип. 106°/0,05 мм. К 152 г II прибавляют р-р алкоголята Na, полученный из 30 г Na в 500 мл спирта и оставляют на 12 час., после чего в смесь пропускают 80 вес. ч. H_2S . По окончании р-ции прибавляют по каплям 125 мл 37%-ной HCl, фильтруют с животным углем и прибавляют по каплям 500 мл H_2O , причем выпадает 2-тио-3-этил-3-метил-4-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиридин, т. пл. 113—114° (из CH_3OH).

М. Старосельская

78770 П. Метод получения новых производных гидразида изоникотиновой кислоты. Рейхенедер, Орт (Verfahren zur Herstellung von neuen Derivaten des Isonicotinsäurehydrazids. Reicheneder Franz, Orth Helmut) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A. G.] Пат. ФРГ 1001266, 4.07.57

Нагревают 1 моль неперделанного γ -лактона ф-лы $\text{O}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CHCH}_2\text{CO}$ с 2 молями гидразида изоникотиновой к-ты (I) в нейтр. р-рителе (бутанол или моноэтиловый эфир этиленгликоля). Полученное соединение обладает туберкулоstatic. действием. В сппав из 80 г гидразида I при перемешивании в слабом токе N_2 приливают постепенно 74 г гексен-(3)-олида-(4,1) (II). Застывший сппав измельчают, промывают эфиром и получают изоникотиноилгидразон изоникотиноилгидразида β -пропионитропиридинового к-ты (III), т. пл. 205° (из $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$). Из р-ра 54,8 г гидразида I в 1000 г $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ с 22,4 г II при 100° получают III.

М. Старосельская

78771 П. Способ получения [1-алкил-пиперидилового-(4)]-эфиров бензиловой кислоты. Эрхарт, Отт (Verfahren zur Herstellung von Benzilsäure-[1-alkylpiperidyl-(4)]-estern. Ehrhard Gustav, Ott Heinrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormalig Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 959277, 7.03.57

Бензиловую к-ту или ее функциональные производные атерифицируют 1-алкил-4-окси-пиперидинами, пиперидиновое ядро которых не имеет других заместителей. Пример. 25,6 г этилового эфира бензиловой к-ты, 12 г 1-метил-4-окси-пиперидина и р-р 0,5 г Na в 10 мл абс. спирта смешивают и смесь 2,5 часа нагревают при 110—120° при давл. 80 мм. По охлаждении растворяют в разб. HCl (к-те) и прозрачный р-р подщелачивают содой. Выпадает [1-метил-пиперидилового-(4)]-эфир бензиловой к-ты. Выход 22 г, т. пл. 164°, хлоридрат, т. пл. 209—210°.

Л. Михальсон

78772 П. Способ получения производных пиримидина. Шпениг, Вейкман (Verfahren zur Herstellung von Pyrimidinderivaten. Spänig Hermann,

Weickmann August) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A. G.] Пат. ФРГ 1001990, 11.07.57

Производные пиримидина получают присоединением к α -ацетиленальдегидам или -кетонам ароматич. оксисоединений в присутствии щел. реагентов и последующей конденсацией образующихся β -арилалкоксимин- α -альдегидов или -кетонов с соединениями типа $\text{R}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}_2$ (или их солями), где R — алкил, арил, OH, SH, NH_2 , NHR' (R' — алкил, арил, сульфонил). В р-р 470 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и 10 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ в 1 л воды при т-ре не выше 40° пропускают пары пропаргильальдегида (224 г) (полученного окислением пропаргильового спирта хромовой смесью в вакууме); в органич. слоя получают 450 г β -феноксинакролеина (I), т. кип. 130—135°/11 мм. К охлажденному до 45° р-ру 80 г NaOH и 90 г карбоната II (II-гуанидина) в 568 мл воды быстро при перемешивании прибавляют 148 г I при $\leq 40^\circ$; после того, как т-ра снизится до $\sim 20^\circ$, перемешивают еще 1 час, прибавляют 40 г NaOH и экстрагируют CH_2Cl_2 ; получают 56 г 2-аминопиримидина (III), т. пл. 130—131°. Почти аналогично из 148 г I и 120 г хлоргидрата II получают 56 г чистого III, т. пл. 130—132° (из толуола); при проведении этой же р-ции в присутствии CH_3ONa выход III 76 г. Аналогичные р-ции можно осуществлять с β -(n -хлорфенокс)-акролеином (т. пл. 77°), гидроксид- β - β -альдегидвинилового эфира (т. пл. 210°) или β -(n -нитрофенокс)-акролеином (т. пл. 118°). В р-р 120 г CH_3ONa в 360 г CH_3OH вносят 78 г $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, затем в течение 1,25 часа при перемешивании 148 г I, нагревают 24 часа, упаривают до сиропа, подкисляют до 350 г 6,35 н. HCl; получают 55 г 2-меркаптопиримидина, т. пл. 228—229° (сублимиру.). К р-ру 190 г фенола и 2 г $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ или $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ в 200 г эфира в течение 50 мин. при перемешивании и слабом кипении прибавляют 136 г бутин-(1)-она-(3). После много часового стояния при $\sim 20^\circ$ получают 195 г β -феноксисвинилметилкетона (IV), т. кип. 150—156°/20 мм. К р-ру 50 г карбоната II и 45 г NaOH в 316 мл воды и 50 г спирта прибавляют при $\leq 30^\circ$ 90 г IV, перемешивают 10 час. при $\sim 20^\circ$; получают 16,5 г 2-амино-4-метилпиримидина (V); из маточного р-ра экстракцией CH_2Cl_2 выделяют еще 22 г V, т. пл. 159—161° (из сл.). Аналогично из 3-фенилпропин-(1)-она-(3) получают 2-амино-4-фенилпиримидин, т. пл. 165—167°. Р-цией 81 г IV с 38 г $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в 200 г 30%-ного р-ра CH_3ONa при $\sim 20^\circ$ получают 43 г 2-меркапто-4-метилпиримидина, т. пл. 216—220° (разл. из сл.).

А. Елизин

78773 П. Метод получения антипиретически и анальгетически действующих фенилдиметилпиразолонов, замещенных основными группами. Отт (Verfahren zur Herstellung von antipyretisch und analgetisch wirksamen, basisch substituierten Phenyl dimethylpyrazolon-Derivaten. Ott Heinrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormalig Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 963517, 9.05.57

Дикетон в присутствии р-рителя вводят в р-цию с соединением ф-лы $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}(\text{NHR})-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}-\text{CH}_3$ (I) (R — H, винил или алкильный или арил-алкильный остаток) и восстанавливают карбонильную группу боковой цепи полученного соединения. В качестве исходных в-в применяют 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолон-(5) (II), 1-фенил-2,3-диметил-4-метилтаминопиразолон-(5), 1-фенил-2,3-диметил-4-этилтаминопиразолон-(5) и 1-фенил-2,3-диметил-4-бензилтаминопиразолон-(5). В качестве р-рителя обычно применяют воду. Р-ция проводится при т-рах от 0° до 20° при длительном перемешивании. В 2400 мл воды прибавляют одновременно по каплям при 10° при перемешивании 100 г дикетона и р-р 210 г II в 420 мл воды.

Anilin- & 1.07.57
соединением
ацетил-оса-
последую-
соединения-
амины типа
R-алкил,
рил, ацил,
H₂N в 1 л
ры пропарив-
кууме); по-
макролеина
му до 15°
уауаиди) а
прибавляют
лизитса до
ляют 40 г
2-амино-
аналогично
чалот 58 г
при пропе-
Na выход
цеставит с
гидрохи-
пл. 210°
пл. 118°
осл. 78 г
ремениши-
до сиропа,
55 г 2-ам-
р). К р-ру
00 г эфира
абом кипе-
ле много-
г β-фено-
56°/20 мм.
3 мл воды
V, переме-
2-амино-4-
страхидной
(из сл.)
получают
р-цией
на CH₃ONa
лигнанин-
А. Е. Ем-
чески и
илипразо-
Отт (Ver-
d analge-
nylidimet-
[Farb-
us & Bri-

После длительного перемешивания при ~ 20° р-р фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывается и получается 1-фенил-2,3-диметил-4-(ацетоацетиламино)-пирозолон-(5), т. пл. 178—179° (из сл. CH₃COOC₂H₅). 57,4 г полученного соединения в 50 мл CH₃OH гидрируют при 80° в присутствии Ni-катализатора на кизельгуре и получают 1-фенил-2,3-диметил-4-(β-оксибутирилметиламидо)-пирозолон-(5), т. пл. 202—203°. Аналогично получают 1-фенил-2,3-диметил-4-(ацетоацетиламино)-пирозолон-(5), т. пл. 102—103°, а из последнего гидрированием 1-фенил-2,3-диметил-4-(β-оксибутирилметиламидо)-пирозолон-(5), т. пл. 118—119°.

М. Старосельская

78774 П. Очистка и выделение пирролидонкарбоновой кислоты. Блэш (Purification and recovery of pyrrolidone carboxylic acid. Blish Marris J.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. США 2738353, 13.03.56

Для выделения пирролидонкарбоновой к-ты (I) ее смесь с тирозаном (II), лейцином (III) и H₂SO₄ экстрагируют смесью воды, ацетона и обрабатывают водно-ацетоновую вытяжку на ионообменной смоле. Полученный кипячением (6 час.) с 50%-ной H₂SO₄ гидроксидат клейковины нейтрализуют NH₄OH до pH 7, отделиют смолы, фильтрат, содержащий 13,9% глютаминовой к-ты, кипятят 16 час. в присутствии восстановленного Fe (40% от веса клейковины) и фильтрат упаривают до остатка, равного утроенному весу исходной клейковины. Часть остатка, соответствующую 20 г исходной клейковины, обрабатывают 280 мл 60%-ного водн. ацетона, содержащего H₂SO₄ в кол-ве, достаточном для доведения pH смеси до 1,5, фильтруют и пропускают р-р со скоростью 3—4 мл/мин через колонку, наполненную в объеме 25 мл амберлитом IR-45. Полученный при вымывании анионита водой элюат, содержащий смесь I, II и III, пропускают через вторую колонку с тем же анионитом; последний поглощает только I, которую вымывают 4%-ным р-ром NaOH.

А. Травин

78775 П. Способ получения замещенных 2-имино-тиазолидинов. Альберт (Verfahren zur Herstellung von substituierten 2-iminothiazolidinen. Albert Walter). Пат. ГДР 10792, 10.08.54

Замещенные аминоспирты общей ф-лы R(CH(OH)-CH(R)NHR или их соли сплавляют с тиомочевинной при 180—250°. 10,1 хлоридрата d,l-эфедрина нагревают 1,5 часа с 12,9 г тиомочевинны при 200—210°. При этом с выделением газов образуется роданат 2-имино-3,4-диметил-5-фенилтиазолидина. К реакционной смеси при сильном перемешивании прибавляют холодную воду, продукт р-ции при этом закристаллизовывается. Т. пл. 192°. Выход 9,5 г = 71% теор. Представители получаемой группы соединений обладают спазмолитич., антиаллергич. и противогистаминными свойствами.

Л. Михельсон

78776 П. Метод получения 5,5-дизамещенных 3,6-диоксегексагидро-1,2,4-триазинов. Фуско (Verfahren zur Herstellung von 5,5-disubstituierten 3,6-Dioxohexahydro-1,2,4-triazinen. Fusco Raffaello) [Lepetit S. p. A.]. Пат. ФРГ 1003218, 1.08.57

Обладающие сильным антиконвульсивным действием при незначительной токсичности соединения общей ф-лы (R'R'')CCO(NH)CONH (R' и R'' одинаково или разные заместители и представляют собой арилный, арилалкильный или низший алифатич. алкильный остаток) получают р-цией α,α-дизамещ. N-карбаллоксиглициналкильных эфиров с избытком гидразина (6—7 молей на 1 моль эфира) в среде низшего алифатич. спирта при т-ре кипения р-рителя. Исходные в-ва получают частичным омылением замещ. диалкильного эфира малоновой к-ты, превра-

щением полученного продукта в хлорид эфира действием тионилхлорида и через азид в эфир изоциановой к-ты и р-цией последнего со спиртом. К р-ру 5 г α-фенил-α-этил-N-карбометоксиглициналкогового эфира в 20 мл безводн. CH₃OH прибавляют 6 ч. гидразингидрата, смесь нагревают 1 час, отгоняют CH₃OH и избыток гидразина, остаток нагревают 30 мин. до 180° при уменьшенном давлении и получают 3,6-диоксо-5-этил-5-фенилгексагидро-1,2,4-триазин, т. пл. 153—154° (из бал.). Выход 80%. Аналогично получены 3,6-диоксо-5,5-дизетилгексагидро-1,2,4-триазин, т. пл. 183°, выход 87%; 3,6-диоксо-5-этил-5-изоамилгексагидро-1,2,4-триазин, т. пл. 165°, т. кип. 178—180°/0,4 мм, выход 62%, и 3,6-диоксо-5-метил-5-пропилгексагидро-1,2,4-триазин, т. пл. 178—180°, выход 80%.

М. Старосельская

78777 П. Получение Ру-тетрагидро-β-карболинов. Кек, Котлер (Verfahren zur Herstellung von Py-Tetrahydro-β-carbolinen. Kock Johannes, Kottler August) [Dr. Karl Thomae G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 966024, 4.07.57

Гидрируют анидрониевые основания как-то: серпентин, альстонин и другие в индифферентном р-рителе (CH₃OH, этилацетат) в присутствии skeletalного Ni-катализатора до поглощения 2 молей H₂ и выделяют Ру-тетрагидрокарболин (I). Растворяют 1 г серпентина в 100 мл CH₃OH в атмосфере N₂ и гидрируют при 5 атм 3—6 час, сгущают в вакууме и получают 1,01 г Ру-тетрагидрокарболина (аймалицина), т. пл. 250° с разл. (из CH₃OH или ацетона). Аналогично из 0,5 г альстонина при 4 атм получают 300 мг Ру-тетрагидроальстонина, т. пл. 225—226°, в УФ-спектре индольные полосы 226 мμ, 282 мμ, 290 мμ.

О. М.

78778 П. Оптически активные алкалоидные соли производных этиноилпировиноградной кислоты. Арт, Льюкс (Optically active alkaloidal salts of etienoylpyruvic acids. Arth Glen E., Lukes Robert M.) [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2743274, 24.04.56

Предложен способ разделения Δ⁵-3-этилендиокси-11-кетотэтиноилпировиноградной к-ты (I) на оптич. антиподы при помощи стрихнина (II), бруцина (III) или эфедрина (IV), позволяющих получить диастерео-изомерные формы 11-кетопрогестерона (V). Смесь 0,4445 г d,l-I и 0,3344 г II растворяют в 15 мл кипящего ацетона; по охлаждению получают 0,742 г стрихниновой соли d,l-I, т. пл. 168—175° (разл.), которую кристаллизуют из 9 мл этилацетата; получают 0,3 г стрихниновой соли d-I (VI), т. пл. 215—216°, [α]_D²⁵ 0° ± 2 (здесь и далее c = 1, в тетрагидрофуране). Из маточного р-ра может быть выделена стрихниновая соль l-I. Аналогично (кристаллизация из ацетона) получают соли d-I с III, т. пл. 175—180° (разл.), [α]_D²⁵ 0° ± 2 и с IV, т. пл. 190—195°, [α]_D²⁵ +10° ± 2. Суспензию 0,3 г VI в 25 мл воды, содержащей 2 г NaH₂PO₄ и 0,1 мл 5 н. H₂SO₄, извлекают 5 раз эфиром (промывая каждую вытяжку водой) и объединенный экстракт упаривают без нагревания, получают 0,167 г d-I, [α]_D²⁵ +46° ± 2. Суспензию 0,165 г d-I в 10 мл 10%-ного р-ра KHSO₄ нагревают 30 мин. при 100°, извлекают эфиром, упаривают и остаток (74 мг) хроматографируют на 2 г промытого к-той Al₂O₃, элюируя смесью эфира и петр. эф. (1:1); при упаривании элюата получают Δ⁵-3-этилендиоксипрегнен-11, 20-дион (VII), т. пл. 175—176,5°, [α]_D²⁵ +53° (c = 1, в хлф.). К р-ру 40 мг VII в тетрагидрофуране прибавляют 1 мл 3 н. HClO₄, оставляют на 3,5 часа при ~ 20°, упаривают в вакууме и остаток извлекают CHCl₃, получают d = V, т. пл. 178° (из эф.).

А. Травин

78779 П. Способ получения дигидрокодингидроданида. Мецгер (Verfahren zur Herstellung von Dihydrocodeinhydrorhodanid. Metzger Hein-

rich) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 964497, 23.05.57

При нагревании дитиокодеина (I) с NH_4SCN в абс. спирте до прекращения выделения NH_3 образуется с колич. выходом роданистоводородная соль I. Способ применим для неочищ. I, получаемого при гидролизе кодеина, выход соли 93—95%, считая на кодеин.

Э. Бамдас

78780 II. Трополоновое тиопроизводное колхицина и способ его получения. Мюллер, Веллю (Thioderivé tropolonique de la colchicine et son procédé de préparation. Muller G., Velluz L.) [Uclaf]. Франц. пат. 1109495, 30.01.56

N-Дезацетил-N-метилтиокодеин (I) (с CH_3 -группой в трополоновом цикле) получают р-цией N-дезацетил-N-метилкодеина (II) с метилмеркаптидами щел. металлов. Ацетилированием I получают его N-ацетильное производное (III). К р-ру 1,5 г II в 7,5 мл CH_3OH и 7,5 мл воды прибавляют 1,5 г кристаллич. CH_3SNa и оставляют на 24 часа при $\sim 20^\circ$; получают I, выход 80%, т. пл. 222° (из водн. ацетона или водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{20} -164^\circ$ ($c = 0,5$, в хлф.). К р-ру 1,5 II в 7,5 мл воды прибавляют 8 мл водн. р-ра 1,2 г KOH и 1,1 г CH_3SH , оставляют на 24 часа при $\sim 20^\circ$, разбавляют водой и извлекают CHCl_3 ; выход I 50%. К р-ру 0,4 г I в 2 мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ прибавляют 1,6 мл $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, оставляют на 16 час. при $\sim 20^\circ$, разбавляют водой и извлекают CHCl_3 , получают III, выход 94%, т. пл. 236° (из водн. ацетона или водн. $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$), $[\alpha]_D^{20} -335^\circ$ ($c = 0,5$, в хлф.). А. Травин

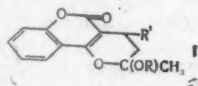
78781 II. Терапевтические составы с низшими галоидальными скополамином. Вишер (Scopolamine lower-alkyl halide therapeutic composition. Vischer Frank E.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2753288, 3.07.56

Предлагаются терапевтич. составы с избирательным антисекреторным и антиспастич. действием для лечения желудочно-кишечных расстройств, содержащие в 1 дозе 2,5—20 мг, преимущественно 4—10 мг, низших галоидалькатилов скополамином (I), в которых алкил — CH_3 , C_2H_5 , галоид — Cl, Br, J, а конц-я действующего вещества 0,01—67%, преимущественно 0,04—12,15%. Кроме того, в лекарственную форму (таблетки, эликсиры, сиропы) включаются антациды — CaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, триглицерид Mg и седативные в-ва, напр. люминал. Описаны примеры лекарственных форм с бромметилатом I, который получают следующим образом: растворяют в 250 мл воды 94 г бромгидрата I, подщелачивают 40 г NaOH в 150 мл воды и извлекают эфиром. После сушки экстракта безводн. MgSO_4 эфир отгоняют, остаток (65 г) с 100 г охладж. CH_2Br_2 выдерживают в герметически запечатанном сосуде 96 час. при 20° , охлаждают, отгоняют CH_2Br_2 , остаток тщательно отмывают сухим эфиром, получают 80 г (94%) I-бромметилата (т. пл. $214\text{--}216^\circ$ из сл.).

О. Магидсон

78782 II. Метод получения производных 4-оксикумарина. Штоль, Литван (Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 4-Oxycumarins. Stoll Willy, Litvan Franz) [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. ФРГ 949 660, 27.09.56

Производные 4-оксикумарина общей ф-лы (I), где R — низший алкил, R' — нитрофенильный остаток, обладающие сильным и кратковременным антикоагу-



лирующим действием, в противоположность аналогичным соединениям, не содержащим нитрогруппы в фенильном ядре, не обладают кумулятивным действием.

I получены из 3-(α -нитрофенил- β -ацетилэтил)-4-оксикумарина (II) и спирта ROH в присутствии водородирующего средства (преимущественно сухого HCl-газа). Замыкание кольца осуществляют с хорошим выходом нагреванием II при т-ре кипения используемого спирта. II получают известным методом р-цией 4-оксикумарина с нитробензальдегидом. В качестве II используются 3-(α -3'-нитрофенил- β -ацетилэтил)-4-оксикумарин (III) (т. пл. 188—190), 3-(α -4'-нитрофенил- β -ацетилэтил)-4-оксикумарин (IV) (т. пл. 198—199) и 3-(α -2'-нитрофенил- β -ацетилэтил)-4-оксикумарин (т. пл. 187—188). 15 ч. IV суспендируют при перемешивании в 350 ч. абс. CH_3OH , смесь нагревают до кипения при одновременном введении сухого HCl-газа. После охлаждения, отфильтровывают выделившийся продукт и промывают небольшим кол-вом CH_3OH . После перекристаллизации из смеси метилэтилкетона и CH_3OH получают I (R — CH_3 , R' — $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$) с т. пл. 185—196°. Аналогично из III получают I (R — CH_3 , R' — $\text{m-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), т. пл. 178—179° (из смеси метилэтилкетона и CH_3OH).

Л. Шульц

78783 II. Метод получения полиенового соединения (Verfahren zur Herstellung einer Polyenverbindung) [F. Hoffman-La Roche & Co.]. Швейц. пат. 310822, 14.01.56

Соединения общей ф-лы $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{CH}_3)=$

$=\text{CCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}$ (I), где X —

COO -алкил, COOH , CH_2OH или CHO , получают конденсацией 4-[2',6',6'-триметилциклогексен (1')ил]-2-метилбутен-(2)-аль-1 (в дальнейшем β - C_{14} -альдегид) в присутствии Zn с эфиром γ -бромглицериновой к-ты (к-та-II), с последующим отщеплением воды. Полученный при этом эфир 8-[2',6',6'-триметилциклогексен (1')ил]-2,6-диметилоктаприен-(2,4,6) к-ты (в дальнейшем β - C_{18} -эфир) омыляют в к-ту (в дальнейшем β - C_{19} -к-та) или переводят в соответствующий C_{19} -спирт или C_{19} -альдегид восстановлением LiAlH_4 (III) и последующим окислением MnO_2 . Метиловый эфир γ -бром-II получают растворением 152 г метилового эфира II в 200 мл CCl_4 и нагреванием р-ра с 263 г N-бромсукцинимидом в течение 2,5 час. при облучении светом. Смесь оставляют на 3 часа при 18° , сукцинимид отфильтровывают, отгоняют CCl_4 и эфир фракционируют в вакууме, т. кип. $90\text{--}92^\circ/11$ мм. Выход 163,5 г (63,5% теор.). Получают β - C_{19} -эфир. К 17,8 г активированного Zn прибавляют 38,4 г β - C_{14} -альдегида в 60 мл C_6H_6 , смесь осторожно нагревают до кипения и прибавляют по каплям р-р 48 г метилового эфира γ -бром-II в 60 мл C_6H_6 . После прибавления 5 мл р-ра нагревание прекращают и дальнейшее прибавление производят так, чтобы кипение смеси не прекращалось, затем нагревают еще 30 мин. и при охлаждении ледяной водой прибавляют 200 мл 10%-ной CH_3COOH , отделяют бензоновый слой экстрагируют кислый р-р эфиром, объединяют эфирный слой с бензоновым, промывают до нейтр. р-ции, сушат и отгоняют р-ритель. Отщепление воды производят после отделения полученного метилового эфира II 10-мин. нагреванием в высоком вакууме при 120° (в бане). Для очистки полученного эфира его смешивают с 150 мл 10%-ного р-ра KOH в CH_3OH и кипятят 2 часа. После охлаждения смесь разбавляют 225 мл H_2O и избыток C_{14} -альдегида экстрагируют эфиром. После подщелачивания водн. сл. 10%-ной H_2SO_4 C_{19} -к-ту экстрагируют эфиром, эфирный слой промывают, сушат и отгоняют р-ритель. Полученные 35 г красно-коричневого масла смешивают с 20 мл CH_3COCH_3 . Выделившиеся после 3-дневного стояния при -18° кристаллы отфильтровывают и после многократной перекристаллизации из ацетона получают бледно-желтые кристаллы β - C_{19} -к-ты, т. пл. $147\text{--}148^\circ$.

4-окси-
и водород-
HCl-пери-
и выход-
евого спирт-
4-окси-
II исо-
4-оксима-
нил)- β -
99°) и 3-
(т. п. м.
менее-
ишения при
После ох-
и продукт и
После пере-
и CH_3OH
т. пл. 195°
- CH_3 , R'-
пятикрат-
Л. Шуль-
соединения
verbindung)
пат. 310822

4-окси-
и водород-
HCl-пери-
и выход-
евого спирт-
4-окси-
II исо-
4-оксима-
нил)- β -
99°) и 3-
(т. п. м.
менее-
ишения при
После ох-
и продукт и
После пере-
и CH_3OH
т. пл. 195°
- CH_3 , R'-
пятикрат-
Л. Шуль-
соединения
verbindung)
пат. 310822

4-окси-
и водород-
HCl-пери-
и выход-
евого спирт-
4-окси-
II исо-
4-оксима-
нил)- β -
99°) и 3-
(т. п. м.
менее-
ишения при
После ох-
и продукт и
После пере-
и CH_3OH
т. пл. 195°
- CH_3 , R'-
пятикрат-
Л. Шуль-
соединения
verbindung)
пат. 310822

4-окси-
и водород-
HCl-пери-
и выход-
евого спирт-
4-окси-
II исо-
4-оксима-
нил)- β -
99°) и 3-
(т. п. м.
менее-
ишения при
После ох-
и продукт и
После пере-
и CH_3OH
т. пл. 195°
- CH_3 , R'-
пятикрат-
Л. Шуль-
соединения
verbindung)
пат. 310822

4-окси-
и водород-
HCl-пери-
и выход-
евого спирт-
4-окси-
II исо-
4-оксима-
нил)- β -
99°) и 3-
(т. п. м.
менее-
ишения при
После ох-
и продукт и
После пере-
и CH_3OH
т. пл. 195°
- CH_3 , R'-
пятикрат-
Л. Шуль-
соединения
verbindung)
пат. 310822

4-окси-
и водород-
HCl-пери-
и выход-
евого спирт-
4-окси-
II исо-
4-оксима-
нил)- β -
99°) и 3-
(т. п. м.
менее-
ишения при
После ох-
и продукт и
После пере-
и CH_3OH
т. пл. 195°
- CH_3 , R'-
пятикрат-
Л. Шуль-
соединения
verbindung)
пат. 310822

4-окси-
и водород-
HCl-пери-
и выход-
евого спирт-
4-окси-
II исо-
4-оксима-
нил)- β -
99°) и 3-
(т. п. м.
менее-
ишения при
После ох-
и продукт и
После пере-
и CH_3OH
т. пл. 195°
- CH_3 , R'-
пятикрат-
Л. Шуль-
соединения
verbindung)
пат. 310822

4-окси-
и водород-
HCl-пери-
и выход-
евого спирт-
4-окси-
II исо-
4-оксима-
нил)- β -
99°) и 3-
(т. п. м.
менее-
ишения при
После ох-
и продукт и
После пере-
и CH_3OH
т. пл. 195°
- CH_3 , R'-
пятикрат-
Л. Шуль-
соединения
verbindung)
пат. 310822

4-окси-
и водород-
HCl-пери-
и выход-
евого спирт-
4-окси-
II исо-
4-оксима-
нил)- β -
99°) и 3-
(т. п. м.
менее-
ишения при
После ох-
и продукт и
После пере-
и CH_3OH
т. пл. 195°
- CH_3 , R'-
пятикрат-
Л. Шуль-
соединения
verbindung)
пат. 310822

4-окси-
и водород-
HCl-пери-
и выход-
евого спирт-
4-окси-
II исо-
4-оксима-
нил)- β -
99°) и 3-
(т. п. м.
менее-
ишения при
После ох-
и продукт и
После пере-
и CH_3OH
т. пл. 195°
- CH_3 , R'-
пятикрат-
Л. Шуль-
соединения
verbindung)
пат. 310822

4-окси-
и водород-
HCl-пери-
и выход-
евого спирт-
4-окси-
II исо-
4-оксима-
нил)- β -
99°) и 3-
(т. п. м.
менее-
ишения при
После ох-
и продукт и
После пере-
и CH_3OH
т. пл. 195°
- CH_3 , R'-
пятикрат-
Л. Шуль-
соединения
verbindung)
пат. 310822

окислосоединения ароматич. углеводов с конденсированными ядрами, напр., нафтолы. Оказалось, что при добавлении к окислосоединениям р-рителей, напр. бензильного спирта (II), извлечение происходит в жидкой фазе. К экстрагируемой жидкости может быть прибавлен NaCl. Растворяют в 200 мл освобожденной от мицелля культуральной жидкости от *Streptomyces olivaceus* 60 г NaCl, и извлекают сначала р-ром 2 г α -нафтола в 4 мл II, а затем 2 г α -нафтола в 2 мл II, центрифугированием отделяют органич. фазы, соединения их и выливают в 120 мл ацетона, к которому прибавлено немного хлористуглерода, отделяют и промывают осадок 2 раза небольшим кол-вом ацетона и извлекают водой до общего объема 10,3 мл. Если в исходной жидкости было 0,5 мг I, то в экстракте получают 0,464 мг I с повышением концентрации в 15 раз.

О. Магидсон

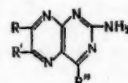
78786 П. Метод получения комплексов витамина Т. Кох, Оффхаус, Фрёррих (Verfahren zur Herstellung des Vitamin-T-Komplexes. Koch Anton, Offhaus Kurt, Fröbrich Gustav) [Aschaffenburg Zellstoffwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 1000962, 25.07.57

Комплекс, богатый витамином Т, получают из дрожжей путем гидролиза, экстракции и диализа с использованием внешнего диализата. Экстракцию производят 60%-ным спиртом. Указанная последовательность обработки значительно повышает выход и активность продукта. К сухим дрожжам *Torula-utilis* прибавляют 1% панаина (Мерк 1:350) и 0,1% цистеина (или 30 мин. пропускают H_2S) и перемешивают с 4-кратным кол-вом (по дрожжам) 60%-ного спирта. Смесь нагревают до 68°, гидролизуют при этой т-ре в течение 20 час., после чего кипятят 30 мин., фильтруют и фильтрат упаривают до плотности 1,2. Полученный экстракт диализуют в течение 100 час. с 6-кратным кол-вом воды, ежедневно меняя воду, и внешний диализат упаривают до плотности 1,2.

М. Старосельская

78787 П. Способ получения 2-амино-4-замещенных птеридинов. Фаренбак, Коллинс (Method of preparing 2-amino-4-substituted pteridines. Fahrenbach Marvin J., Collins Kenneth H.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2767181, 16.10.56

2-Амино-4-замещенные птеридины ф-лы (I) (R — H,



низшие алкилы, галогеналкилы, R' — H, низшие алкилы, аминозамещ. низшие алкилы, R'' — NH_2 , OH или SH) получают взаимодействием 2,4,5-триамино-6-сульфо-1,6-дигидроптеридина (II), в присутствии минер. к-ты, NH_4OH или H_2S , с в-вами типа RCOCXR' [R и R' — те же значения, X = O, Cl_2 (Br_2 или I_2)]. Смесь 2,06 г II, 2,66 г *n*-аминобензоил-глутаминовой к-ты, 200 мл воды и 4,43 г 1,1,3-трибромацетона перемешивают при 70—75° и прибавляют разб. р-р NaOH для сохранения pH 2,3; осаждается продукт, содержащий птеронил-глутаминовую к-ту. К р-ру 2,06 г II в 75 мл воды и 18 г 5 н. р-ра HCl прибавляют при 80—85° 5,86 г гликоксальбисульфита (III), оставляют при 80—85° на 20 мин., доводят аммиаком р-цию до слабощел., охлаждают, фильтруют и осадок пересаживают из разб. к-ты в NH_4OH ; получают 0,79 г (43,6%) моногидрата I (R = R' = H, R'' = OH). Аналогично из 2,06 г II и 1,72 г диацетита (IV) получают I (R = R' = CH_3 , R'' = OH), выход 57%. К р-ру 2,06 г II в 50 мл воды прибавляют при 70—75° в течение 10 мин. 1,72 г IV и оставляют на 30 мин. при 70—75° (во время

прибавления IV и выдержки поддерживают щел. р-цию на фенолфталеин добавлением NH_4OH ; после охлаждения до 10° фильтруют, в-во очищают перекристаллизацией из разб. р-ра HCl аммиаком; получают I ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R}'' = \text{NH}_2$); почти аналогично, употребляя III вместо IV, синтезируют I ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, $\text{R}'' = \text{NH}_2$), т. пл. $322-325^\circ$ (из воды). Р-р 2 г II в 75 мл воды насыщают H_2S , прибавляют 1,7 г IV, нагревают 1 час при $80-85^\circ$, прибавляют 1,76 г IV и нагревают еще 1 час при $85-90^\circ$ (р-ция идет при непрерывном пропускании H_2S); затем прибавляют NaOH до pH 11–11,5, фильтруют и подкисляют разб. р-ром HCl ; получают I ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R}'' = \text{SH}$) (~90%).

А. Елина

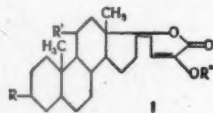
78788 П. N-Замещенные лактобионамиды. Уолтон (N-substituted lactobionamides. Walton Henry) [National Dairy Research Labs, Inc.]. Пат. США 2752334, 26.06.56

Патентуются моно- и ди-N-замещ. лактобионамиды $\text{RCONR}'\text{R}''$ (I), где R — радикал лактобионовой к-ты (II, к-та), R' и $\text{R}'' = \text{H}$ или углеводородный радикал, и способ их получения, заключающийся в р-ции δ -лактона II (III) с первичными или вторичными аминами жирного, циклоалифатич., ароматич. и жирно-ароматич. ряда; при $65-140^\circ$. К р-ру небольшого избытка амина в 2–4-кратном кол-ве CH_3OH (в случае высших аминов) или спирта (в случае низших аминов) прибавляют III и кипятят 0,5–1,5 часа. Описанным способом получены (с выходом 70–75%) следующие I (указаны R' , R'' , т. пл. в $^\circ\text{C}$): C_2H_5 , Н. 147–148,5 (из сл.); C_3H_7 , Н. 147–148 (из сл.); $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$, Н. 161–162 (из сл.); C_4H_9 , Н. 146–147 (из сл.); C_5H_{11} , Н. 133 (из сл.); C_6H_{13} , Н. 133–135 (из сл.); C_7H_{15} , Н. 148–149 (из CH_3OH); C_8H_{17} , Н. 141–143 (из сл.); C_9H_{19} , Н. 148–149 (из CH_3OH); $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, Н. 127–128 (из CH_3OH); $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, Н. 143–145 (из CH_3OH); $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, Н. 121 (из CH_3OH); $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$, Н. 147–148,5 (из CH_3OH); $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$, Н. 136–137 (из воды); $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, Н. 144–145 (из CH_3OH); $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, Н. 133 (из CH_3OH); $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, Н. 144–147 (из CH_3OH); $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, Н. 131–133 (из CH_3OH); $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, Н. 167–168 (из сл.); $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$, Н. 156–157 (из CH_3OH); затвердевает и плавится вновь при $167-168^\circ$; C_6H_{13} , C_6H_{13} , 141–142 (из сл.). Препараты обладают эмульгирующими и противомикробными свойствами.

А. Травин

78789 П. Стероиды. Хогг, Нейтан (Steroids. Hogg John A., Nathan Alan H.) [Upjohn Co.]. Пат. США 2740782, 2740783, 3.04.56

Патентуются стероидные соединения ряда 21-норметил-23-ацетокси-17(20), 22-холодиено-24(20)-лактона ф-ты (I), где R — ацилоксигруппа (или $\text{CR}=\text{CO}$), $\text{R}' = \text{H}$, OH , ацилоксигруппа (или $\text{CR}'=\text{CO}$), $\text{R}'' =$ ацильный радикал; кислотный остаток в положениях



3,11 и 23 содержит 1–8 атомов С. Предложен способ получения I: соединения со стероидным скелетом, указанным для I, имеющие в положении 17 атом Н и радикал $\text{COSnH}_2\text{COSOON}$, обрабатывают HCOON или ангидридами соответствующих карбоновых к-т. Из смеси 3,4 мл 3,4 н. р-ра CH_3ONa в CH_3OH , 19,5 мл абс. C_6H_6 и 0,5 мл абс. спирта отгоняют 8 мл, прибавляют при размешивании 2,3 мл $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ и р-р 3,32 г 3 α -оксипрегнан-11,20-диона (II) в смеси 30 мл абс. C_6H_6 и 5 мл абс. спирта, размешивают 85 мин., прибав-

ляют 60 мл абс. эфира, размешивают 1 час и прибавляют еще 100 мл абс. эфира; получают Na-енолят 21-этоксиксалил-II (III), выход 85%, т. пл. $>250^\circ$. Аналогично получают Na-еноляты 21-этоксиксалил-11-кетопрегестерона (выход 81%) и 3 β -изомера III. К смеси 3,3 г 11 α -оксипрегестерона (IV) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ (из 0,25 г Na и 80 мл абс. спирта) прибавляют 1,46 г $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, оставляют на 6 час. при $\sim 20^\circ$ и разбавляют эфиром; получают Na-енолят 21-этоксиксалил-IV (V). Аналогично получают Na-еноляты 11 β -изомера V, выход 62%. Смесь 0,16 г III и р-ра 70 мг КОН в 15 мл водн. спирта (1:1) нагревают 15 мин. при $\sim 100^\circ$, фильтруют и подкисляют; получают 21-оксалил-II (VI), выход 345 мг. Аналогично получают 3 β -изомер VI, а также 21-оксалилпроизводные 11-кетопрегестерона, IV и его 11 β -изомера. Смесь 2,918 г VI, 3,8 мл 1 н. р-ра HBr в CH_3COOH , 15 мл $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ и 15 мл лед. CH_3COOH кипятят 30 мин.; упаривают в вакууме и остаток растирают с водой; получают 3 α , 23-диацетокси-11-кето-21-норметил-17(20), 22-холодиено-24(20)-лактон (VII); выход 3,395 г (неочищ.), т. пл. $210-210,5^\circ$ (из CH_3OH или смеси эфира и скелосольва B). Аналогично получают 24(20)-лактон 3 β -изомера VII. Р-р 685 мг VI в 6,85 мл пиридина и 6,85 мл $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ выдерживают 20 час. при $\sim 20^\circ$ и выливают в 60 мл смеси воды и льда; получают VII. Аналогично получают 21-норметил-24(20)-лактоны 3 α , 23-диацетокси-11 β -окси-17(20), 22-холодиена, 3 α , 11 α , 23-триацетокси-17(20), 22-холодиена, 23-ацетокси-(или пропаноис)-3,11-дикето-4,17-(20), 22-холодотриена, 11 α , 23-диацетокс-3-кето-4,17(20), 22-холодотриена и 23-ацетокс-3-кето-11 β -окси-4,17(20), 22-холодотриена. По пат. США 2740783 защищаются 17(20)-эпоксипроизводные (VIII) описанные в пат. 2740782 21-норметил-23-ацетокси-17(20), 22-холодиено-24(20)-лактонов. Предложен способ получения VIII, заключающийся в окислении I надорганием к-ты ми, и способ превращения VIII в соответствующие 17-оксипроизводные стероидного ряда посредством щел. гидролиза. Р-р 0,8 г 3 α , 23-диацетокси-11-кето-21-норметил-17(20), 22-холодиено-24(20)-лактона в 20 мл CHCl_3 смешивают при $\sim 20^\circ$ с р-ром надбензойной к-ты (IX) в C_6H_6 (конц-ия 61 мг/мл), выдерживают ~ 8 час, контролируя йодометрически потребление IX, промывают последовательно р-ром NaHSO_3 , р-ром NaHCO_3 и водой, высушивают, упаривают и остаток растирают с 25 мл спирта; получают 3 α , 23-диацетокси-11-кето-17(20)-эпоксид-21-норметил-22-холодиено-24(20)-лактон (X), выход 66%, т. пл. $191-192^\circ$ (из сл.). Аналогично получают 3 β -изомер X, а также 3,11-дикето-23-ацетокс-и 3 α , 11 α , 23-триацетоксанаологи X. Р-р 50 мг X в 2 мл спирта нагревают до кипения, прибавляют 0,5 мл 1 н. NaOH , кипятят 5 мин., оставляют на 16 час. при $\sim 20^\circ$ и подкисляют разб. HCl ; получают 42 г органич. к-ты, являющейся продуктом первой фазы гидролитич. расщепления X. К-ту растворяют в 2 мл 1 н. NaOH и нагревают 5 мин. при $\sim 100^\circ$; получают 3 α , 17 α -диоксипрегнан-11,20-дион (XI), выход 15,2 мг, т. пл. $208-204,5^\circ$ (из разб. CH_3OH). Аналогично получают 3 β -изомер XI, 17 α -оксипрегнан-3,11,20-трион и 3 α , 11 α , 17 α -триоксипрегнан-20-он. Препараты могут служить промежуточными соединениями при синтезе физиологически активных стероидов.

А. Травин

78790 П. Способ получения 3-кетостероидов. Колтон (Process of preparing $\Delta^4,3$ -ketosteroids. Colton Frank B.) [C. D. Searle & Co.]. Пат. США 2739974, 27.03.56

Для получения $\Delta^4,3$ -кетостероидов с атомом Н или CH_3 -группой в положении 10 и с атомами Н, алкильной или алкоксигруппой, радикалами OH , CH_2CO , NOSH_2CO или NOSH_2CHON в положении 17 окисляют при помощи MnO_2 $\Delta^4,3$ -кето- или $\Delta^5,3$ -оксистероиды, имеющие в остальных частях молекулы аналогичные

описанному выше строение. Смесь 75 г тестостерона (I) (или Δ^5 -андростен-3,17-диола), 800 г свежеприготовленной MnO_2 и 5,3 кг C_6H_6 кипятят 90 мин., фильтруют и упаривают; получают 17-окси- Δ^4 , Δ^6 -андростадиен-3-он (II), т. пл. 209—211° (из этилацетата). В условиях, близких к описанным, окислением ацетата I, пропionato I, 17-бензоилокси- Δ^5 -андростен-3-ола, 19-кор-I, прогестерона (или 3-окси- Δ^5 -прегнен-20-она), 17-окси-21-дезоксикортикостерона, 17-этил-I и дезоксикортикостерона соответственно получают: 17-О-ацетил-II, т. пл. 142—144° (из ацетона и гексана); 17-О-пропионила-II, т. пл. 130—133° (из бэл.); 17-О-бензоил-II, т. пл. 251—252°; 17-окси- Δ^4 , Δ^6 -эстрадиен-3-он; Δ^4 , Δ^6 -прегнадиен-3,20-дион (III), т. пл. 145—147° (из гексана); 17-окси-III; 17-этил-II; 21-ацетокси-III, т. пл. ~ 115—117° (из ацетона и гексана).

А. Травин

78791 П. Стероидные енамины. Герр (Steroid enamines. Hegg Milton E.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2752337, 26.06.56

Предложен способ получения стероидных 20(22)-енаминов $RC(CH_3)=CHR'$ (I), где R — 10,13-диметилциклопентаноперидрофенантроновый радикал, связанный с боковой цепью в положении 17, и R' — остаток вторичного амина, и их превращения в 20-кетостероиды $RCOCH_3$ (II). Синтез I осуществляют конденсацией 22-альдегидов $RCH(CH_3)CHO$ с вторичными алифатич. или гетероциклич. аминами. Синтез II осуществляют озонизацией I (1—1,5 молями озона) при т-ре от —30 до +30° и разложением получаемых при этом озонидов действием Zn в CH_3COOH . Смесь 41,3 г биснор-4-холен-3-он-22-ола (III), 800 мл свободного от тиофена C_6H_6 и 25 мл пиперидина кипятят 2 часа в атмосфере N_2 (высушивая возвращаемый в реактор конденсат над Al_2O_3), упаривают в вакууме, остаток размешивают с 160 мл CH_3OH и вытяжку оставляют на 3,5 часа при ~ 4°; получают 22-пиперидинобиснор-4,20(22)-холодиен-3-он (IV), выход 73%, т. пл. 130—133°. В близких условиях получают 22-диэтиламино-, 3-ацетокси-22-ди-*n*-бутиламино-, 3-бензоокси-22-диоктиламино-, 3- α -нафтокси-22-дидодециламино-, 3-метокси-22-дициклогексиламино-, 3-бензилокси-22-пиперидино-, 3-окси-22-пирролидино- и 3-кето-22-тетрагидрохинолино-биснор-20(22)-холены, 3-кето-22-морфолино- (выход 84%, т. пл. 156—157°) и 3-кето-22-дибензиламино-биснор-4,20(22)-холодиены, 3-ацетокси-22-пиперидино- (V) (выход 59%, т. пл. 132—138°), 3-окси-22-пиперидино- (т. пл. 93—111°), 3-*n*-бутокси-22-оксазолидино-, 3-фенилацетокси-22-морфолино- и 3-изопропилокси-22-N-метилбензиламино- биснор-5,7,20(22)-холодиены; 3-окси-22-N-метилалилизидино-биснор-5,7,9,20(22)-холодотетраен, аддукты 22-дибензиламино-, 3-ацетокси-22-диганоламино-, 3-бензоокси-22(2'-метилпирролидино)-, 3-токси-22-(2'-метилпиперидино)-, 3-трифенилметокси-22-(3'-метилпиперидино)-, 3-окси-22-оксазолидино-3-кето-22-морфолино- и 3-ацетокси-9,11-эпокси-22-N-метилалилизидино-биснор-5,7,20(22)-холатриенов с малеиновым ангидридом (VI) и эфирами малеиновой к-ты (VII), аддукты 3-пропионокси-22-пиперидино-, 3-кето-22-(2'-метилпирролидино)-, 3,12-диацетокси-22-морфолино-биснор-5,7,9,20(22)-холатетраенов с VI и VII. Смесь 0,83 IV и 75 мл абс. эфира охлаждают до ~ —25°, озонируют 16 мин. со скоростью 9,6 мг O_3 в 1 мин., упаривают в вакууме при т-ре < 30° до половины объема, прибавляют 20 мл мед. CH_3COOH и 2 г Zn-пыли, нагревают 10 мин. до ~ 80°, прибавляют 150 мл эфира, осадок на фильтре промывают ~ 50 мл эфира, объединенный эфир. р-р промывают равными объемами воды, 10%-ного р-ра NaOH и воды, высушивают и упаривают; получают прогестерон (VIII), выход 76%. Описано также получение VIII и ацетата прегне-диона (в виде семикарбазона) соответственно из III и 3-ацетокси-III, без выделения IV и V. В близких

условиях озонлизом соответствующих I получают прегнан-20-он (IX) 3-ацетокси-IX, 3-метокси-IX, 3-окси-IX, прегнан-3,20-дион, 3-бутирокс- и 3-изопропокси-5-прегнен-20-он, аддукты 5,7-прегнадиен-20-она (X), 3-ацетокси-X, 5,7-прегнадиен-3,20-диона, 3-пропионокси-5,7,9-прегнатриен-20-она и 3-ацетокси-9,11-эпокси-X с VI и VII.

А. Гравин

78792 П. Окисление стероидных енаминов. Голыш, Бабкок (Oxidation of steroid enamines. Holysz Roman P., Babcock John C.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2752369, 26.06.56

Предложен способ получения 20-кетостероидов $RCOCH_3$ (R — 10,13-диметилциклопентаноперидрофенантроновый радикал, связанный с боковой цепью в положении 17) посредством окисления 20(22)-енаминов $RC(CH_3)=CHR'$ (R' — остаток вторичного алифатич. или гетероциклич. амина) комплексом CrO_3 с 5- или 6-членным гетероциклич. амином при т-ре от —10 до +30°. Вторичная OH-группа, если она присутствует в R, окисляется при этом в CO-группу. Р-р 3,3 г 3,11-дикетобиснор-4-холеновой к-ты (I) и 10 мл $ClCOCl$ (II) в C_6H_6 кипятят в присутствии C_6H_5N (III) 30 мин., отгоняют избыток II, остаток (неочищ. хлорангидрид I) растворяют в 100 мл C_6H_6 , прибавляют 4,5 мл $C_6H_5NCH_3$ и нагревают 10 мин. при 100°. Полученный таким образом метилангидрид I (IV) смешивают с 3 мл $ONCH_2CH_2OH$, 0,15 г 4- $CH_3C_6H_4SO_3Na$ (V) и 60 мл C_6H_6 и кипятят 10 час. с отгонкой воды; получают 3-этиленкеталь IV (VI). Р-р VI в 35 мл тетрагидрофурана прибавляют к 1,2 г $LiAlH_4$ в 100 мл абс. эфира, размешивают 30 мин. при 0—5° и 1 час при ~ 25° и кипятят 1 час; получают 3-этиленкеталь 3-кетобиснор-11 β -окси-5-холен-22-ола (VII), который растворяют в 30 мл CH_3COOH , прибавляют 5 мл $(CH_3CO)_2O$ и 0,3 г V, оставляют на ~ 12 час. при 22—25° и выливают в 200 мл воды; получают 11 β -О-ацетил-VII (VIII). Смесь 2,25 г VIII, 15 мл свободного от тиофена C_6H_6 и 2 мл пиперидина кипятят 2 часа в атмосфере N_2 (с высушиванием над Al_2O_3 возвращаемого в реактор дистиллята), упаривают в вакууме и остаток размешивают с 10 мл CH_3OH ; из метанольного р-ра выделяют 3-этиленкеталь 11 β -ацетокси-22-N-пиперидил-биснор-5,20(22)-холодиен-3-ола (IX). Аналогично из 3 α ,12 α -диокси- и 3 α ,12 α -диацетоксибиснорхолен-22-ола получают соответственно 3 α ,12 α -диокси-(X) и 3 α ,12 α -диацетокси-(XI) 22-N-морфолинил-20(22)-биснорхолена. Р-р 1 г 11 α ,22-диокси-3-кето-4-биснорхолена (XII) в 5 мл III обрабатывают 0,5 мл $(CH_3)_3CCl$, оставляют на 6 час. при ~ 25°, выливают в воду и извлекают $CHCl_3$; полученный таким образом 22-О-триметилацетил-XII растворяют в 5 мл III, прибавляют 0,5 г 4- $CH_3C_6H_4SO_3Cl$, оставляют на 16 час. в холодильнике, нагревают до ~ 25° и выливают в 100 мл воды; неочищ. 11 α -О-тозил-22-О-триметилацетил-XII растворяют в 5 мл CH_3COOH , прибавляют 0,5 г CH_3COOK , кипятят 4 часа и выливают в воду. Полученный таким образом 22-триметилацетокси-3-кето-4,9(11)-биснорхолодиен прибавляют к р-ру 0,3 г NaOH в 5 мл спирта, оставляют на 2 часа при ~ 25°, прибавляют 15 мл воды и нейтрализуют разб. HCl; получают 22-окси-3-кето-4,9(11)-биснорхолодиен (XIII) который дважды кристаллизуют из CH_3OH . Смесь III, 50 мл абс. C_6H_6 2 г хинона и 1 г изопропила-та Al кипятят 18 час., прибавляют 25%-ную H_2SO_4 и извлекают CH_2Cl_2 ; получают 3-кето-4,9(11)-биснорхолодиен-22-аль. Из последнего, как описано для IX, получают 3-кето-22-N-пиперидил-4,9(11). 20(22)биснорхолатриен (XIV). В 60 мл безводн. III вносят за 20 мин. при 0—5° 6 г CrO_3 , к суспензии прибавляют за 1 час при 5—10° р-р 11,87 г 22-N-пиперидил-4,20(22)-биснорхолодиен-3-ола (XV) в 90 мл III, размешивают 2 часа при 8—10° и 15 час. при 10—28°, выливают в смесь 200 мл

конц. HCl и 200 г льда, прибавляют 100 мл C_6H_6 и 25 г $NaHSO_3$ и водн. слой извлекают C_6H_6 (2 раза по 100 мл); из объединенного бензольного р-ра выделяют прогестерон (XVI), выход 41,9%. Аналогично из 22-N-пиперидилбиснор-4,20(22)-холодиен-3,11-диона, X, XI, XIV, 3 β -ацетоксибиснор-22-N-пиперидил-5,20(22)-холодиена (CrO_3 в α -пикотине) и 5,8-аддукта 3-ацетоксибиснор-22-N-пирролидил-5,7,20(22)-холатриена с малеиновым ангидридом (CrO_3 в β -пикотине) получают соответственно 11-кето-XVI, прегнан-3,12,20-трион, 3 α ,12 α -диацетоксипрегнан-20-он, 9(11)-дегидро-XVI, прегненолонацетат и 5,8-аддукт 3-ацетокси-5,7-прегнадиен-20-она с малеиновым ангидридом. При окислении 1,193 г XV в 10 мл $CHCl_3$ р-ром 1 г CrO_3 в 3 мл III и 7 мл $CHCl_3$ при 10–15° получают XVI, выход 67,1%. Аналогично получают 3-этиленкеталь 11 β -ацетоксипрегестерона (XVII, кетон), который при гидролизе HCl (к-той) превращается в XVII.

А. Травин

78793 П. Пантотенаты антибиотиков. Келлер, Мюктер (Verfahren zur Herstellung von Antibiotikarapantotenaten. Keller Herbert, Mückter Heinrich) [Chemie Grünenthal G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 954874, 27.12.56

В доп. к пат. ФРГ 951567 (РЖХим, 1958, 37286), по которому получают пантотенаты стрептомицина, предлагается получать пантотенаты других антибиотиков основного характера. К конц. водн. р-ру неомитин-сульфата медленно прибавляют при перемешивании водн. р-р пантотената Ca (I), пока не прекратится выделение $CaSO_4$, оставляют на ночь в рефрижераторе, отделяют $CaSO_4$ и выпаривают р-р в вакууме при низкой т-ре. Пантотенат неомитина — белая кристаллич. масса, т. пл. 90°. Аналогично получают кристаллич. пантотенат виомитина из I и виомитинсульфата (II), т. пл. 156°. Обменную р-цию с II можно проводить также в виде суспензии в CH_3OH при нагревании, фильтрат по отделении $CaSO_4$ осаждают ацетоном или выпаривают досуха.

О. Маргидсон

78794 П. Получение кристаллического пенициллин-новокаина. Бардольф (Production of crystalline procaine penicillin. Bardolph Marinus P.) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США, 2,739,962, 27.03.56

К р-ру пенициллин-кислоты (I) в бутилацетате (II) прибавляют последовательно воду (из расчета 0,5–4 мл на 1 000 000 ед. I) и р-р теоретич. кол-ва или избытка (до 75%) основания новокаина (III). Р-р I может быть предварительно обесцвечен и упарен до 0,1 первоначального объема. К 1 л обработанного углем и упаренного до 9% первоначального объема р-ра I в II, содержащего 46 500 ед/мл, прибавляют при размешивании 100 мл воды и 100 мл р-ра III в II, содержащего 0,25 г/мл (избыток 12%), и размешивают 1 час; получают новоциллин (IV) с активностью 1090 ед/ме; выход 99,5%. В аналогичном опыте с применением 75%-ного избытка III выход IV с активностью 1056 ед/ме) составляет 99,4%.

А. Травин

78795 П. Метод получения комплексных солей пика с антибиотиками ряда стрептомицина, обладающих малой токсичностью. Келлер, Козар (Verfahren zur Herstellung von Zinkkomplexsalzen von Streptomycesantibiotika mit geringen toxischen Eigenschaften. Keller Herbert, Cosar Charles) [Chemie Grünenthal G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1002336, 18.07.57

Малотоксичные препараты антибиотиков получают из оснований стрептомицинового ряда: стрептомицина, дигидрострептомицина, неомитина и виомитина или содержащих их препаратов в водн. р-ре с растворимыми в воде солями Zn (сульфатом, хлоридом, ацетатом,

сульфофенолатом, глюконатом и др.) лучше в количестве 0,2 до 3% по отношению к антибиотику. Комплексные соли применяют в виде мазей или наст. К 25 мл водн. р-ра, содержащего 3,5 г стрептомицинсульфата, прибавляют 25 мл р-ра, содержащего 0,25 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Р-р может быть высушен вымораживанием. Все операции проводят в стерильных условиях. Аналогично получены комплексные соли дигидрострептомицина, неомитина и виомитина.

М. Старосельская

78796 П. Способ получения продуктов распада актиномицинов. Брокман, Франк (Verfahren zur Herstellung von Abbauprodukten der Actinomycine. Brockmann Hans, Frank Burchard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 954251, 13.12.56

Деаминарованием актиномицинов (I) продолжительным нагреванием при $\leq 80^\circ$ с к-тами, конц-ция которых не превышает 20%-ного р-ра HCl, получают деаминоактиномицины (II), выделение и очистку которых осуществляют хроматографически. II, в отличие от продуктов более глубокого распада I, обладают терапевт. свойствами или могут быть использованы как промежуточные продукты при синтезе лекарственных препаратов. Р-р 1,2 г I — C_3 в 300 мл 10%-ной HCl нагревают 4,5 часа при 60°, извлекают 3 раза $CHCl_3$, вытяжку промывают водой, высушивают Na_2SO_4 , упаривают, остаток растворяют в C_6H_6 и хроматографируют на Al_2O_3 ; после удаления неизменного I — C_3 (промывание этилацетатом), адсорбат элюируют CH_3OH ; получают II — C_3 , т. пл. 239° (испр., из этилацетата), $[\alpha]_D^{20} + 91 + 2^\circ$ (с 0,25, в CH_3OH). Аналогично из соответствующих I получают II — C_2 , т. пл. 239° (испр., из этилацетата) и II — J, т. пл. 236° (испр., из этилацетата), $[\alpha]_D^{20} - 100 + 2^\circ$ (с 0,25, в CH_3OH). Такой же результат получают при нагревании I (4,5 часа, 60°) с 2,7 н. H_2SO_4 , 2,7 н. HNO_3 , 2,7 н. H_3PO_4 , 2,7 н. HJ и 8,5 н. CH_3COOH .

А. Травин

78797 П. Способ выделения тетрациклинов из их растворов. Линднер, Дитцель, Хиронимус, Кюн, Штейглер, Вальхейссер (Verfahren zur Gewinnung von Tetracyclinen aus ihren Lösungen. Lindner Fritz, Dietzel Ernst, Hieronymus Ernst, Kühn Karl, Steigler August, Wallhäuser Karl-Heinz) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 952632, 22.11.56

Для выделения тетрациклинов (I) из ферментационной жидкости I осаждают при pH 1–4 в присутствии сульфоновых к-т или кислых эфиров H_2SO_4 добавлением $FeCl_2$ или $FeSO_4$, осадок Fe-комплекса суспендируют в разб. к-тах, обрабатывают в присутствии несмешивающегося с водой органич. р-рителя в-вом, более чем I способным к образованию комплексов с Fe, упаривают органич. слой, остаток растворяют в одном из низших алифатич. спиртов и р-р обрабатывают минер. к-той. К 1 л отделенной от мицеллия культуральной жидкости, содержащей 1 г 5-окситетрациклина (II) прибавляют конц. HCl до pH 1,5 и 3 мл 20%-ного р-ра $FeCl_2$, через 10 мин. вносят 24 мл 5%-ного р-ра Na-соли додецилсульфокислоты, выдерживают 5 мин., отделяют осадок, размешивают его с 50 мл 0,5 н. HCl, прибавляют 6 г этилендиаминтетрауксусной к-ты (III), доводят pH до 2, прибавляют 12,5 г NaCl, размешивают с 45 мл бутанола, водн. слой извлекают 15 мл бутанола, объединенный бутанольный экстракт промывают 5 мл насыщ. р-ра NaCl, упаривают досуха в вакууме при 40°, остаток растворяют в 10 мл CH_3OH и прибавляют 1,5 мл конц. HCl; получают 0,95 г хлоргидрата II. Аналогично выделяют 7-хлортетрациклин и тетрациклин. Вместо III применяют также нитрилоуксусную, пирофосфорную и щавелевую к-ту.

А. Травин

78798 П. Получение фармакологически активных растительных экстрактов брожением. Шнейдер

(Verfahren zur Herstellung geschmacklich verbesserter und pharmakologisch wirksamer Pflanzenextrakte auf gährungschemischem Wege. Schneider Fritz). Пат. ФРГ 961022, 28.03.57

Измельченные или целые части растений, содержащих дубильные в-ва, вносят в кипящее пивное сусло, кипятят, фильтруют и сбраживают с добавкой дрожжей при 15–25°, фильтруют и, в случае надобности, концентрируют в вакууме. Вносят 1 кг грубо измельченных обжаренных орехов кола в 5 л пивного сусла крепостью 15–25°, кипятят 15 мин., фильтруют, вносят дрожжи и сбраживают 8–10 дней при 15–25°. По другому варианту получают препарат для инъекций.

О. Магидсон

78799 П. Получение соединений инсулина. Шнухель (Verfahren zur Herstellung von Insulinverbindungen. Schnuchel Günther) [Hormon — Chemie Dr. Ludwig Rammeler]. Пат. ФРГ 965157, 6.06.57

Вводят в р-цию с инсулином (I) в слабощел. среде иодианаты, напр., гексаметилендиизоцианат (II), ароматич. диизоцианаты; хлорангидриды одно- и многоосновных к-т, напр., фосген, хлорангидрид дифенилкарбаминной к-ты; взаимодействие может также протекать в присутствии белков или продуктов их расщепления, напр., протамина. Обрабатывают в несколько приемов 200 мг I, растворенного в 100 мл H₂O + 100 мл ацетона 4 мг II в ацетоне в течение 15 мин. при 20° и pH 7–8. После отгона р-рителя в вакууме при кислот. pH получившийся изоцианат инсулина осаждают в изоэлектрич. точке. Препарат обладает высоким протрагированным действием.

О. Магидсон

78800 П. Способ получения концентрированных стойких водных растворов фуранохромонов. Уленброк, Кельнер (Verfahren zur Herstellung konzentrierter haltbarer wässriger Lösungen von Furanochromonen. Uhlenbrock Kurt, Kallner Gerhard) [UPNA Chem.-Pharm. Präparate G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 951756, 31.10.56

Для получения конц. стойких водн. р-ров фуранохромонов пользуются в качестве р-рителей водорастворимыми, терапевтически применяемыми органич. в-вами, содержащими одну или несколько NH₂-групп, за исключением тех, у которых аминогруппа находится в основной части соли, или же смесью соединений. Пример 1. Готовят 15%-ный р-р Na-соли *п*-аминобензойной к-ты растворением 1,37 г *п*-аминобензойной к-ты в соответствующем кол-ве 1 н. р-ра NaOH и доливают до 20 мл. В этом р-ре при нагревании на водяной бане растворяют 200 мг 2-метил-5,8-диметокси-6,7-фуранохромона. Р-р по охлаждению стоек и после фильтрации годится для наполнения им обычным способом ампул и для стерилизации. Вместо *п*-можно взять с таким же успехом и *о*-аминобензойную к-ту. Приведено еще 6 примеров, в которых описано получение по такому же методу стойких р-ров указанного в 1-м примере фуранохромона в следующих р-рителях: 10%-ный водн. р-р этилендиамина, 20%-ный водн. р-р уретана, 5%-ный водн. р-р Na-соли фенилдиметилпаразолонметилметиансульфонной к-ты, смесь 10%-ного р-ра Na-соли *п*-аминобензойной к-ты и 5%-ного р-ра салицилата Na, смесь из этих же компонентов + 20%-ный водн. р-р уретана, водорастворимые экстракты печени млекопитающих в сочетании с одним фуранохромоном или с добавлением еще смеси салицилата Na с *п*-аминобензоатом Na.

Л. Михельсон

78801 П. Инъекционные растворы дигоксина. Билс, Трапп (Injectable solutions of digoxin. Beals Ernest L., Trapp Malcolm S.) [Burroughs Wellcome & Co.]. Пат. США, 2.765.256, 2.10.56

Предложен р-ритель для приготовления инъекционных препаратов дигоксина (I), состоящий из

5–10 об.% спирта, 30–40 об.% пропиленгликоля (II) и ≥50 об.% воды. Растворимость I в такой смеси выражается следующими величинами (указаны кол-во спирта и II в об.%, кол-во I в мг/мл): 5, 40, 0,2370; 6, 40, 0,2897; 7, 38, 0,2637; 8, 37, 0,2656; 10, 30, 0,1920; 10, 40, 0,4036. При изготовлении препаратов I растворяют вначале в 80%-ном спирте и к р-ру добавляют необходимое кол-во рассчитанной смеси II и воды.

А. Травин

78802 П. Йод, растворенный в водных растворах сополимеров малеинового ангидрида и винилового эфира. Нидерхаузер (Iodine dissolved in aqueous solutions of maleic anhydride—vinyl ether copolymers. Niederhauser Warren D.) [Rohm & Hans Co.]. Пат. США 2752281, 26.06.56

Новый состав, обладающий сильным бактерицидным действием, получают перемешиванием в течение 24 час. при 30° водн. р-ра J₂ и водорастворимого сополимера малеинового ангидрида и винилового эфира ф-лы CH₂=CHOR, где R — метил, этил, метоксэтил или этоксэтил. Сополимер берется в кол-ве от 5 вес.% до насыщения р-ра и имеет вязкость 2%-ного р-ра 1,5–12 спуз при 25°. J₂ берется в кол-ве 1–10% от веса сополимера.

С. Басс

78803 П. Способ получения фармацевтических препаратов. Шульц (Verfahren zur Herstellung pharmazeutischer Zubereitungen. Schultz Fritz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 951292, 25.10.56

В случае, когда хим. и физ. свойства лекарственных препаратов не позволяют комбинировать их в виде р-ров, смеси порошков, или таблеток, предлагается выпускать такие комбинации в виде конфет с начинкой, причем как в оболочку из карамелизованного сахара, так и в начинку можно вводить различные в-ва, напр., в оболочку водорастворимые, а в начинку — жирорастворимые и, наоборот, или же в оболочку труднорастворимые, а в начинку — суспензии. Включение в начинку конфет приятных на вкус препаратов устраняет отвращение к ним.

О. Магидсон

78804 П. Метод и установка для получения лекарственных веществ, содержащих эманацию радия, преимущественно пищевых масел и жиров. Вебер (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Radiumemanation enthaltenden Heilmitteln, insbesondere eßbaren Ölen und Fetten. Weber Erich). Пат. ФРГ 956095, 10.01.57

Для получения радиоактивных лекарственных в-в, содержащих эманацию Ra (I), твердые масла и жиры (II) расплавляют полностью или частично и в жидкость пропускают воздух, обогащенный I, после чего р-р охлаждают для отверждения II. В случае неполного расплавления II твердый остаток перемешивают во время процесса обогащения, причем благодаря соприкосновению с активированным воздухом и расплавленным II твердая часть II обогащается I. Описана установка для получения патентуемых лекарственных в-в.

М. Старосельская

78805 П. Метод получения препарата, задерживающего свертывание крови. Кох, Рейзер (Verfahren zur Herstellung eines die Blutgerinnung hemmenden Mittels. Koch Konrad, Reiser Mario) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 964168, 16.05.57

Препарат, задерживающий свертывание крови, получают из встречающихся в каргене природных сернокислых эфиров полисахаридов расщеплением их ультразвуком (УЗ). Этим удается уменьшить размер молекул, а тем самым и зависящие от него токсичность и вязкость, не вызывая отщепления H₂SO₄, не снижая активности полученных продуктов, причем последние значительно более пригодны для терапев-

тич. применения. Пример. 0,5%-ный р-р сернокислого эфира полисахарида, полученного из карагена вода. экстракцией и осаждением спиртом с последующей очисткой, подвергают действию УЗ-частот 800 кГц при затрате энергии в 20 Вт/см² в течение 3 мин. После охлаждения до ~ 20° обработку УЗ повторяют в тех же условиях еще 3 мин., причем вязкость уменьшается с 25,4 до 2,6 спуаз. Активность препарата не уменьшается. Присутствие свободных SO₄²⁻-ионов после обработки не обнаружено. Расщепленный УЗ сернокислый эфир полисахарида осаждают добавлением 10-кратного объема изопропилового спирта, отфильтровывают и сушат. Для терапевтич. применения его растворяют в физиологич. р-ре NaCl.

М. Старосельская

78806 П. Метод получения стабильных смесей несовместимых лекарственных веществ (Verfahren zur Herstellung haltbarer Mischungen an sich unverträglicher Arzneimittel) [Wilhelm Alfons Schuler, Fritz Neuwald]. Пат. ФРГ 960922, 28.03.57

Стабильные смеси несовместимых лекарственных в-в (ЛВ) получают, прибавляя к ним тонкоизмельченные поверхностноактивные твердые в-ва (ПАВ), обладающие высокой адсорбционной способностью с размером частиц < 50 м (оптим. < 1 м), внешней и внутренней поверхностью > 20 м²/г (оптим. > 50 м²/г), напр., окиси и силикаты металлов и металлоидов, мелкодисперсный уголь, активная Al₂O₃ бентонит и др. или их смеси. Наилучшие результаты дает применение высокодисперсной, порошкообразной SiO₂, полученной сжижением SiCl₄ (пар) водородным пламенем. ЛВ смешивают последовательно с одним и тем же тонкоизмельченным ПАВ или каждое ЛВ смешивают с ПАВ и полученные продукты перемешивают, добавляя еще некоторое кол-во ПАВ. ПАВ можно прибавлять к расплавам или р-рам ЛВ, причем р-ритель может оставаться на поверхности тонкоизмельченных в-в или быть частично или полностью удален из смеси. 1. 500 г тонкоизмельченной ацетилсалициловой к-ты (I) тщательно перемешивают с 200 г полученной осадением высокодисперсной кремневой к-ты (II) и примешивают 500 г диметиламинофенилдиметилпиразолона (III). 2. 500 г III растворяют при нагревании в 1000 мл ацетона и прибавляют 50 г тонкодисперсной II, полученной пиро-генным путем. Р-ритель отгоняют (последние порции в высоком вакууме), осевший продукт смешивают со 100 г высокодисперсной II, которые можно прибавлять перед удалением последних порций р-рителя. Аналогично приготавливают смесь 50 г I и 150 г II. Полученные порошкообразные смеси соединяют, прибавляют 200 г пшеничного крахмала и 1 вес.% талька и прессуют в таблетки весом 0,6 г, содержащие по 0,2 г I и III. С помощью высокодисперсного TiO₂ получены порошки, содержащие фенилдиметилпиразолон (IV) и фенилсалицилат, и с помощью тонкодисперсной Al₂O₃ — таблетки, содержащие I и III. Аналогично могут быть получены стабильные смеси, таблетки и другие препараты из IV и I, IV и фенилсалицилата и т. д.

М. Старосельская

78807 П. Анестетические составы, содержащие алкиламиноамиды 2-окси-3-нафтойной кислоты. Зиглер, Сигер (Alkylamino 2-oxo-3-naphthoamide anesthetic compositions. Ziegler William M., Sieger George M.) [Heyden Chemical Corp.]. Пат. США 2766. 173, 9.10.56

Предлагаются составы, содержащие 0,05—15% анестетика общей ф-лы: 2-(OR)-3-[CONH-(CH₂)_n-NR'R'']-C₁₀H₇(R-H, алкил с 1—6 атомами С; R'-H, алкил с 1—4 атомами С, R'' — алкил с 1—4 атомами С, n = 2—3) в виде основания или соли, приготовленные на стерильной мазевой основе. Прибавляют постепенно 40 г хлорангидрида 2-окси-3-нафтойной к-ты (I) к

23 г β-диэтиламиноэтиламина (II) в 200 мл хлороформа, поддерживая т-ру, близкую к кипению, оставляют на 2 дня, выпаривают хлороформ до половины, добавляют хлоргидратом диэтиламиноэтиламина I, густую массу смешивают с 2 объемами изопропанола, охлаждают, перекристаллизовывают из изопропанола, получают 40 г (70%), т. пл. 156,5—157,6°. Аналогично из 7,5 г II и 15 г хлорангидрида 2-этокси-3-нафтойной к-ты (III) — хлоргидрат диэтиламиноэтиламина III, т. пл. 150,5—154,5°. Кипятят 5 час. 12 г 2-буксо-3-нафтойной к-ты (IV) с 16 г SOCl₂ в 50 мл бензола, отгоняют половину бензола в небольшом вакууме, охлаждают и прибавляют 16 г II в 160 мл бензола, нагревают 3 часа, отгоняют 3/4 бензола, выкристаллизовывают 12,4 г (72%) хлоргидрата диэтиламиноэтиламина IV, т. пл. 75—77°. Аналогично получают хлоргидраты γ-диэтиламинопропиламина: I, 77%; II, 78%, т. пл. 59,8—60,9°; III, 75%, т. пл. 53—55°; хлоргидраты: γ-диметиламинопропиламина I, 59%, т. пл. 153—155°, диметиламинопропиламина IV, 60%, т. пл. 81—83°, γ-изопропиламинопропиламина I, 40%, т. пл. 205,7—207,1°. Описаны мази состава: А. 200 г твердого полиэтиленгликоля (мол. в. 4000) и 300 г жидкого полиэтиленгликоля (мол. в. 400) нагревают до 60°, прибавляют 10 г хлоргидрата β-диэтиламиноэтиламина IV, нагревают до растворения при 80°. Б. Нагревают до 60° 500 г петролатума и прибавляют 10 г основания диэтиламиноэтиламина IV. Приведены фармакологич. данные о преимуществе указанных амидов перед новокаином и ксилокаином.

О. Магидсон

78808 П. Обогащение и изолирование ценных лечебных веществ из болотной грязи и почвы в форме водорастворимых препаратов. Писингер (Verfahren zur Anreicherung und Isolierung therapeutisch wertvoller Stoffe aus Mooren, Erden und deren Produkten in wasserlöslicher Form. Pischinger Alfred) [Alfred Pischinger, Rudolf Braun]. Пат. ФРГ 1002917, 1.08.57

Размешивают 1 кг болотной грязи с 1/4—1/2 л воды и в закрытом сосуде мацерируют 5—10 кратным кол-вом спирта, через 24 часа отфильтровывают и отгоняют спирт при низкой т-ре. Водяной остаток извлекают эфиром и после удаления эфирного слоя используют для приготовления мазей, порошков, суппозитория и других лекарственных форм. В других примерах приведено описание приготовления из болотной грязи инъекционных р-ров, усиливающих защитные силы организма, улучшающих кислородный обмен тканей и активирующих ретикулоэндотелиальную систему.

О. Магидсон

78809 П. Способ получения мазей из камедей (Verfahren zur Herstellung von Schleimsalben.) [Merz & Co.]. Пат. ФРГ 959219, 28.02.57

В доп. к пат. ФРГ 932817 (РХХим, 1958, 12308) мази из растительных слизей получают переводением троганта (I) или карагена с помощью сыворотки, содержащей плесень, в набухшее состояние. Для придания мази рыхлости к ней прибавляют во время приготовления карбонат щел. металла, в твердом виде или в виде р-ра, алюминий или какой-нибудь другой из неблагородных металлов. Плесневая сывортка содержит культуру *Oidium lactis*, *Mucor* или *Aspergillus*, по отдельности или вместе. 500 г сыворотки, содержащей плесневые грибки, оставляют стоять, пока она не вырабатает 1 мл грибка, прибавляют 30 г I и 470 г воды, дают набухнуть, затем стерилизуют. 1000 г сыворотки заражают плесенью *Penicillium*, оставляют стоять для набухания, прибавив 1 г Na₂CO₃ и 35 г I, затем стерилизуют. К 970 г сыворотки, содержащей плесневые грибки, прибавляют 30 г борной к-ты и оставляют стоять с 40 г I для набухания, прибавляют Al-пыль и 10 г формальдегида.

Л. Михельсон

78810 П. Получение терапевтических препаратов из медицинского угля и набухающих веществ. Холле (Verfahren zur Herstellung therapeutisch wirksamer Präparate aus medizinischer Kohle und Quellkörper. Holle Kurt) [Zellstoffabrik Waldhof]. Пат. ФРГ 960849, 11.04.57

Для предотвращения трудностей гранулирования медицинского угля и получения более эффективного препарата уголь, особенно дрожжевой, получаемый нагреванием дрожжей при 150—180°, смешивают с клеем и набухающим в-вом, взятым в кол-ве, большем, чем это нужно для склеивания, увлажняют водой, смешанной с органич. р-рителем, напр. метанолом, гранулируют и высушивают. Дают 5 кг метилцеллюлозы набухнуть в смеси 8 л воды и 3 л метанола, выдерживают несколько часов, гомогенизируют на механич. смесителе, затем прибавляют 5 кг сухого дрожжевого угля и перемешивают до вполне однородной массы, которую затем гранулируют.

О. Магидсон

78811 П. Набухающий перевязочный материал. Рондхольц, Глемзер (Quelfähiger Wundverband. Rondholz Fritz, Glemser Hermann). Пат. ФРГ 959050, 28.02.57

Патентуемый материал получают из стерильных химически чистых, быстро набухающих в воде пористых в-в, напр. губчатого гидрата целлюлозы или оксидов целлюлозы, не содержащих смягчающих добавок (гликоль, глицерин и др.). Пористый материал прессуют в безводн. неэластич. состоянии в тонкие пленки, так что поры почти полностью закрываются. Полученный материал наносят на клейкие подкладки или бинты или непосредственно накладывают на рану. Пропитку материала терапевтич. препаратами производят перед сушкой и прессованием. При соприкосновении с жидкими выделениями из раны или потом поры раскрываются и материал способен поглощать 10-кратный по своему объему объем жидкости. Набухший материал сохраняет эластичность и не вызывает раздражения раны. Пористость его структуры способствует воздушному обмену и безболезненному удалению с поверхности раны.

М. Старосельская

78812 П. Гипсовые повязки (Bandages plâtrés et procédé pour leur fabrication) [Johnson & Johnson]. Франц. пат. 1125206, 26.10.56

Для получения легких, прочных, хорошо пропускающих рентгеновские лучи и задерживающих развитие бактерий гипсовых повязок марлевые бинты импрегнируют составом из 5—30% формальдегидомеламиновых смол и 95—70% гипса. Кроме того в состав входят связующие в-ва — эмульсия поливинилацетата, или поливинилхлорида, или акрилаты и др.; для регулирования скорости затвердевания прибавляют бораты, поддерживающие pH 7—10. Пропитанные бинты высушивают нагреванием при t -ре $\leq 150^\circ$ короткое время. Смешивают 10 ч. растворимой в воде формальдегидомеламиновой смолы, приготовленной из 1 моля меламина и 4 молей формальдегида, с 90 ч. α -гипса и 40 ч. воды, содержащей 0,5 ч. буры и 1,2 ч. поливинилацетатной эмульсии, содержащей 55% поливинилацетата, вводят марлю и высушивают ее 2 мин. при 135°, разрезают на бинты 10 × 150 см и погружают их в водн. р-р с 1,5% NH_4Cl и накручивают на цилиндрич. предмет, делая повязку в 25 слоев, оставляют схватываться на 24 часа и подвергают испытанию на прочность. В других примерах описаны составы, в которых вода заменена на спирт или CH_2Cl_2 . Бинты упаковывают в водонепроницаемую оболочку.

О. Магидсон

См. также: Лекарств. в-ва: органич. 77580, 77590, 77593, 77597, 77598, 77637, 77678, 77691, 77702, 77704, 77837, 78648, 78657. Алкалоиды 77833. Природные в-ва:

растительного происхождения 77818; 30712Бх. Глюкозиды 30131Бх. Витамины 77840, 77845, 77846; 30341Бх. Антибиотики 77628, 77847, 77848, 78911; 30500Бх, 30501Бх, 30509—30511Бх, 30514Бх, 30515Бх, 30536Бх, 30537Бх, 30545Бх. Анализ 77383, 77385; 30060Бх, 30061Бх, 30063Бх, 30071Бх, 30139Бх, 30140Бх, 30521Бх, 30522Бх

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников

78813. Производство химических средств защиты растений. Мёбньюе (Die Industrie der Schädlingsbekämpfungs- und Pflanzenschutzmittel. Möbius Klaus), Chemiker-Ztg, 1958, 82, № 9, 312—314 (нем.)

Приведены некоторые данные по объему произв. пестицидов в США, Англии, ФРГ, Италии и Японии за 1950—1957 гг.

А. Грапов

78814. Пестициды. Голдберг (Pesticides. Goldberg Melvin), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 11, 200—201 (англ.)

В 1956—1957 гг. наблюдалось значительное увеличение потребления арсената Са с 1,4 (в 1955 г.) до 9,5—10,0 тыс. т (в 1956—1957 гг.), которое объясняется увеличением устойчивости насекомых к хлорсодержащим препаратам и повышенными требованиями закона Милера о величинах допустимых остатков. Общее кол-во выпускаемых пестицидов составляло > 130 тыс. т.

Л. Вольфсон

78815. Химические средства защиты растений. Гопкинсе (Pest control chemicals. Hopkins D. P.), Manufact. Chemist, 1958, 29, № 1, 32—33, 42 (англ.)

Обзор. Новые фунгициды, митициды и в-ва, отпугивающие и привлекающие насекомых. Библ. 14 назв.

К. Швецова-Шилова

78816. Пятьдесят лет развития в области сельскохозяйственных пестицидов. Гарднер (Fifty years of development in agricultural pesticidal chemicals. Gardner Leo R.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 5, A48—A51 (англ.)

78817. Пестициды и их применение. Вердеховивас (Pesticidas: su introducción. Verdejo Vivas G.), Farmac. nueva, 1958, 23, № 254, 97—104 (исп.)

78818. Международная стандартизация названий активных начал в пестицидных препаратах. Елинек (Mezinárodní normalisace názvů aktivních látek v přípravcích na ochranu rostlin. Jelínek Jaroslav), Chem. průmysl, 1958, 8, № 3, 142—144 (чешск.)

78819. Перспективы химии пестицидов в Польше. Пенчак, Бырды (Perspektywy polskiej fitochemii. Penczak Jerzy, Byrdy Stanisław), Chemik, 1958, 11, № 5, 149—152 (польск.)

78820. Защита растений и борьба с вредителями в ГДР. Руппольд (Plant protection and pest control in the German Democratic Republic. Ruppold), Chem. Age India, 1958, 9, № 1, 119—122 (англ.)

78821. Опасность отравления варфарином животных-негрызунов. Папуэрт (A review of the dangers of warfarin poisoning to animals other than rodents. Papworth D. S.), Roy. Soc. Health J., 1958, 78, № 1, 52—60 (англ.)

Опасность отравления домашних животных при однократном приеме варфарина невелика. Однако в случаях неоднократного приема этого яда через некоторые интервалы времени имеется серьезная опасность отравления.

И. Сейц

78822. Получение 1,2,4,5-тетрахлорбензола непрерывным методом. Магдолен, Штёта (Výroba 1,2,4,5-tetrachlórbenzénu nepřetržitým způsobem. Magdo-

len Teodor, Stota Zdeněk), Chem. průmysl, 1958, 8, № 1, 11—13. (словацк.; рез. русск., англ.)

При произ-ве 1,2,4,5- $\text{Cl}_4\text{C}_6\text{H}_2$ (I) из технич. $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_3$ (II), представляющего смесь изомеров, полученную при дегидрохлорировании нетоксичных изомеров ГХЦГ, вводят Cl_2 в кол-ве 40% от теоретически необходимого для превращения всего II в I. В первую очередь хлорируется несимметрич. II, переходящий в I. Хлорирование производят при 100° в присутствии Fe. Охлаждением смеси I выкристаллизовывают, отмывают от II метанолом (III) и высушивают. Лабор. установка для непрерывного получения I состояла из железной реакционной колонны (РК), высотой 170 см и внутренним диам. 4 см, имеющей рубашку для обогрева и заполненной стеклянными и железными кольцами Рашига (соотношение 1:1), абсорбционной К для поглощения HCl и обычной установки для кристаллизации, отделения и сушки продукта. В нагретую до 80—90° РК равномерно вводят сверху 1700 г/час II, содержащего (в %) дихлорбензол и низкокипящие фракции 1,73, 1,3,5- $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_3$ 0,67, 1,2,4- C_6Cl_3 79,5, 1,2,3- $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_3$ 17,7, I и высокохлорированные производные 4, снизу в К подают 270 г/час Cl_2 . Хлорирование ведут при 100—120°. Получаемый HCl отводят в абсорбционную колонну. Продукт отводят с дна РК в кристаллизационную установку, где охлаждают до 15°. Кристаллы отфильтровывают, промывают III, вновь отфильтровывают и сушат. На хлорирование в течение 3 час. потребовалось 5100 г II и 840 г Cl_2 . Получено ~ 2500 г продукта, из которого после промывки 2500 г III выделено 2120 г I, т. пл. 133—134°. Конверсия 35%. Полузаводская установка (приведена схема) состояла из железной РК (высота 150 см, внутренний диам. 15 см), имеющей паровую рубашку и заполненной керамич. и железными кольцами Рашига, керамич. абсорбционной колонны для растворения HCl, кристаллизатора с охлаждающей рубашкой и разделительной установки. Продукт отводится из РК обогреваемым трубопроводом вверх РК, чем достигается ее заполнение. Хлорирование происходило также, как в лабор. установке. Приток II (уд. в. 1,45 г/см³, состав как выше) 9,5 л/час, приток Cl_2 2,2 кг/час. Первоначальная загрузка II 17,5 кг. После предварительного нагревания хлорирование происходит при 100—120°. В течение 7,5 час. расходуется 103 кг II и 16,5 кг Cl_2 . Получено 47 кг продукта, из которого после промывки 47 кг III выделено 39,5 кг I, т. пл. 139—140°. Конверсия 32,2%.

З. Рачинский

78823. Исследования по борьбе с насекомыми. Антон, О'Нилл, Кинни, Валентайн (Insect control research. Anthon E. W., O'Neill W. J., Kinney J. R., Valentine F.), West. Fruit Grower, 1958, 12, № 3, 40—42 (англ.)

Краткие результаты испытаний в борьбе с вредителями сада дильдрина, эндрина, токсафена, малатиона, паратиона, диазинона, тритиона, гуттиона, тиодана, тимета, ниялата, севина, тедиона, фензона, фосдрина, систокса, ТЭПФ, генита, кельтана, хлорбензилата, сульфенона, арамита, С-140, дитана, тритиона и миктокса.

Е. Гранин

78824. Краткая оценка некоторых проблем, связанных с насекомыми-вредителями сахарного тростника в Негрос в течение сезона 1956—1957 гг. Сапала (A brief appraisal of some insect pest problems of sugar cane in Negros during the 1956—1957 milling season. Sapala Vicente L.), Sugar News, 1958, 34, № 1, 18—20 (англ.)

Рассмотрены проблемы борьбы с вредителями сахарного тростника на Филиппинах.

Е. Гранин

78825. Судьба инсектицидов после применения. Шанкланд (Fate of insecticides after application.

Shankland D. L.), Pest Control, 1958, 26, № 4, 12, 14, 70 (англ.)

Обзор. Рассмотрено влияние на продолжительность остаточного действия инсектицидов формы препарата, способа применения, физ. и хим. свойств инсектицидов, климатич. факторов и вида обрабатываемой поверхности.

Е. Гранин

78826. Влияние некоторых параметров режима на образование гептахлорциклогексана в процессе фотохлорирования бензола. Стронгин Г. М., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 802

Изучено влияние глубины хлорирования, конц-ии Cl_2 и температурного режима на образование гептахлорциклогексана в процессе произ-ва ГХЦГ фотохимич. хлорированием C_6H_6 .

А. Гравов

78827. Инсектицидные препараты из сырого антрацена, их получение и свойства. Бурда Н. И., Научн. тр. Укр. н.-и. ин-та овощеводства и картофеля, 1957, 4, 265—271

Изучены инсектицидные свойства следующих препаратов на основе антрацена (I): I с добавкой 3% и 5% ГХЦГ, препарат, полученный взаимодействием сырого I с нефтяными сульфокислотами (НС), сульфированный I, продукт взаимодействия сульфированного I с НС. Бахчевая, капуста, щавелевая и яблоневая тля полностью погибает при воздействии 0,3—0,4%-ных эмульсий препаратов. Влияние ГХЦГ на инсектицидные свойства препаратов проявляется в разб. эмульсиях ($\leq 0,4\%$).

И. Мильштейн

78828. Простое оборудование и удорожание эксплуатации при применении кранов для подачи хлора под давлением. Мак-Элрой, Фримодиг (Valves hold chlorine under pressure cut downtime and maintenance costs. McElroy Frank, Frimodig Mark), Chem. Process., 1957, 20, № 11, 246—247 (англ.)

Фирма Michigan Chemical Corp. предложила делать из тефлона краны для подачи хлора под давлением при произ-ве ДДТ.

Л. Вольфсон

78829. Устойчивость опасных для человеческого здоровья Arthropods к воздействию инсектицидов в 1956 г. Куортерман, Шуф (The status of insecticide resistance in arthropods of public health importance in 1956. Quarterman K. D., Schoof H. F.), Amer. J. Trop. Med. and Hyg., 1958, 7, № 1, 74—83 (англ.)

Отмечено наибольшее привыкание Arthropods к ДДТ. Устойчивость Musca domestica L. к ДДТ зарегистрирована как хронич. в Северной и Южной Америке и Европе. Pediculus humanus humanus повсеместно приобрела устойчивость к инсектицидам.

С. Рославцева

78830. Достижения в области авиаопрыскивания в борьбе с листоверткой в лесах Канады. Уэбб (Developments in forest spraying against spruce budworm in New Brunswick. Webb F. E.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1958, 59, № C, 301—302, 304, 306, 308 (англ.)

Хорошие результаты в борьбе с листоверткой получены при авиаопрыскивании масляными р-рами ДДТ (120 г/л). Отмечено неблагоприятное влияние обработки на жизнь в водоемах.

А. Бабкин

78831. Накопление ДДТ в почвах персиковых садов штата Онтарио. Херн, Чизом (Accumulation of DDT in the soil of an Ontario peach orchard. Hearn D. C., Chisholm D.), Canad. J. Soil Sci., 1958, 38, № 1, 23—26 (англ.)

Изучалась способность ДДТ аккумулироваться в легких суглинках почв персиковых садов штата Онтарио при обработке обильных деревьев. Обработки ДДТ проводили в течение 10 лет (1946—1955 гг.). Аккумуляция ДДТ у стволов деревьев больше, чем

в междурядьях. Кол-во в почве ДДТ пропорционально дозам внесенного инсектицида. В глубине почвы ДДТ меньше (0,41 мг/кг), чем на поверхности (6,34 мг/кг). Дублирование почвы в междурядьях сада снижает содержание ДДТ в почве. С. Рославцева

78832. Устойчивость инсектицидов в почвах тропиков. Робинсон, Месмер (The persistence of insecticides in tropical soils. I. Preliminary investigations. Robinson J., Mesmer E. T.), E. Afric. Agric. J., 1958, 23, № 3, 199—202 (англ.)

При поверхностном внесении кол-во ДДТ и ГХЦГ убывает быстрее, чем при запашке. Приводятся коэф. корреляции между кол-вом и временем пребывания ДДТ и ГХЦГ в почве. ДДТ несколько устойчивее ГХЦГ. С. Рославцева

78833. Изучение устойчивости комаров к инсектицидам в некоторых районах деятельности военно-морской службы. Мак-Вильямс, Манн (Studies of mosquito resistance to insecticides at some naval activities. McWilliams Lt. Joseph G., Munn B. L.), Mosquito News, 1957, 17, № 4, 258—260 (англ.)

Установлена высокая устойчивость к ДДТ, линдану и дильдрину комаров *Culex quinquefasciatus*, *Aedes sollicitans* и *A. taeniorhynchus*, собранных для испытаний в природных условиях. Полагают, что устойчивость развилась вследствие использования в течение ряда лет для борьбы с комарами хлорорганич. инсектицидов. Е. Гранин

78834. Борьба с жуком картофельной блошки внесением инсектицидов в почву. Ролинс, Янг (Control of the potato flea beetle with applications of insecticides to the soil. Rawlins W. A., Young W. R.), Amer. Potato J., 1957, 34, № 11, 320—323 (англ.)

Против устойчивой к ДДТ картофельной блошки (КБ) *Epitrix cucumeris* испытывали альдрин, эндрин (I), дильдрин (II), изодрин, линдан и гентахлор (III) (2,34 кг/га) и хлордан (IV) (6,7 кг/га). Препараты носили на поверхность почвы (опрыскивание или инфильтрация) или в верхний слой почвы и запаховали. Удовлетворительные результаты по борьбе с КБ получены с I—IV, которые эффективны также и против личинок КБ. С. Рославцева

78835. Почвенные инсектициды для борьбы с клубневой блошкой *Epitrix tuberis* (Gent.) в долине нижнего течения р. Фрейзер в Британской Колумбии. Фултон (Soil insecticides for control of the tuber flea beetle, *Epitrix tuberis* Gent., in the Lower Fraser valley of British Columbia. Fulton H. G.), Proc. Entomol. Soc. Brit. Columbia, 1957, 54, Dec., 14—16 (англ.)

ДДТ как почвенный инсектицид против клубневой блошки *Epitrix tuberis* (Gent.) не эффективен. ГХЦГ и линдан дают высокую смертность личинок, но не могут быть рекомендованы из-за отрицательного влияния на вкусовые качества клубней картофеля. Внесение в почву альдрина, гентахлора, дильдрина и хлордана в дозах 4,5—2,2; 4,5—2,2; 1,1—2,2; 5,6—11,2 кг/га, соответственно, дает до 100% смертности личинок. Л. Бочарова

78836. Воздействие судовых бурильщиков *Teredo* sp., *Bankia* sp. и *Martesia striata* Linne на сосновые доски, обработанные инсектицидами. Франку-Амарал (Infestação das brocas marítimas *Teredo* sp., *Bankia* sp. e *Martesia striata* Linne, em tacos de *araucaria angustifolia* (Bert) O. Kuntze, tratados com inseticidas. Franco do Amaral S.), Arquivos Inst. biol., 1956, 23, 1—19 (порт.; рез. англ.)

Против судовых бурильщиков испытаны ГХЦГ (12,5%), ДДТ (12,5%) танин, S, хлорированный камфен (12,5%), 2,4-динитрофенол (10%), креозотовое

масло и краски. ГХЦГ, ДДТ танин и S были полностью неэффективны. Е. Гранин

78837. Исследование быстрой потери биологической активности суспензий ДДТ и дильдрина на влажных поверхностях в борьбе с комарами рода *Culex*. Шарма, Бами, Кришнамурти (Studies on the rapid loss of biological efficacy of D. D. T. and dieldrin suspensions on mud surfaces against culicine mosquitoes. Sharma M. I. D., Bami H. L., Krishnamurthy B. S.), Indian J. Malariol., 1957, 11, № 3, 309—319 (англ.)

При обработке глинобитных стен (в полевом опыте) и пластин (в лаборатории) 75%-ный смачивающийся порошок (СП) ДДТ, 50%-ный СП дильдрина и 50%-ный СП дильдрина с добавкой смолы (в дозах 2155, 537 и 537 мг/м² соответственно) были слабо эффективны против взрослых комаров *Culex fatigans*. Быстрая потеря эффективности СП связана с высокой сорбционной активностью глинобитных поверхностей: 90% ДДТ и 80% дильдрина сорбируются сразу же после опрыскивания. Определение дисперсности СП, использованных в опытах, показало, что 90% частиц имели размер 20 м и 75—80% < 10 м. Полагают, что такая высокая дисперсность также приводит к быстрой сорбции СП в нижние слои глинобитных поверхностей. Е. Гранин

78838. Устойчивость *Anopheles sudaicus* к инсектицидам. Дейвидсон (Insecticide resistance in *Anopheles sudaicus*. Davidson G.), Nature, 1957, 180, № 4598, 1333—1335 (англ.)

Устойчивый к ДДТ и его аналогам (метоксихлору, дихлордифенилдиэтилхлорэтану и диэтилдифенилдиэтилхлорэтану) комар *Anopheles sudaicus* чувствителен к дильдрину, альдрину и ГХЦГ. А. Седых

78839. Экономический эффект от применения препарата ДОУ ЕТ-57. Сикер (Dow-ET-57. An answer to a hundred million dollar question. Seeker Burton), Dow Diamond, 1957, 20, № 4, 13—15 (англ.)

В борьбе с оводом (О), причиняющим ущерб животноводству США ~ 100 млн. долларов, применяется новый препарат ДОУ ЕТ-57 (I). I вводится в организм животного с пищей в виде пилуль и убивает личинок О, находящихся в тканях органов. Препарат не оказывает вредного влияния на животное и не портит качества продуктов животноводства. С. Рославцева

78840. Паратион-эффективный инсектицид, ядовитый для человека. Тролле (Parathion-effektiv insektmedel giftigt för människor. Trolle B. af), Arbetskyddet, 1958, 46, № 4, 76 (шведск.)

78841. Смесь легких масел с паратионом или малатионом для борьбы с оливковым червецом *Saissetia oleae* (Bern.) на апельсинах. Кресман (Light oil with parathion or malathion for control of black scale on oranges. Cressman A. W.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 5, 593—595 (англ.)

Опрыскивание 1%-ными эмульсиями легкого минер. масла, содержащего в 1 л 14—17,5 г паратиона или 30 г малатиона, также эффективно в борьбе с *Saissetia oleae* (Bern.), как и стандартное опрыскивание 1,7—1,8%-ной эмульсией среднего минер. масла с добавкой или без добавки малатиона и давало удовлетворительные результаты в борьбе с щитовкой *Aonidiella aurantii* (Mask.), но было эффективно в отношении красного цитрусового клеща *Metatetranychus citri* (McG.). Из резюме автора

78842. Результаты испытаний новых препаратов по борьбе с вредителями хлопчатника. Васильев А. А. В сб.: Материалы Объедин. научн. сессии по хлопководству. Т. 2. Ташкент, Госиздат УзССР, 1958, 264—272

Хлопчатник (Х), обработанный 0,2%-ным р-ром мер-

каптофоса (I) и 0,3%-ным р-ром октаметила (II), полностью освобождается от паутинного клещика и глей; продолжительность токсич. эффекта 30 дней. В молодых листьях, отрастающих после опрыскивания, токсич. действие препаратов слабее. I и II не оказывают отрицательного влияния на урожай. Кроме I и II, испытаны также препараты М-81, М-74, М-82, тиофос (III), ацетилмочевина, метилэтилтиофос (IV), дитиофос (V), винилфосфат, хлорофос (VI), метилмеркаптофос (VII), тионовый изомер метилсистофоса (VIII) и др. М-74, М-81, М-82, VII и VIII по эффективности близки к I. Продолжительность действия остальных препаратов недостаточна. При добавлении к III—VI эфирсульфоната продолжительность действия препаратов увеличивается. Для борьбы с озимой и хлопковой совкой испытаны альдрин (IX), дильдрин (X), гентахлор и хлориндан. Наилучшими оказались IX и X, токсич. свойства которых сохраняются в растениях, выращенных из семян, опудренных перед севом, в течение 1 месяца. К IX и X можно добавлять трихлорфенолят меди, что одновременно защищает X от гомоза, корневой гнили и подгрызающих совков. Для борьбы с хлопковой совкой можно применять опыливание дустом — приманкой ДДТ (30% 5,5%-ного дуста ДДТ и 70% жмыхового порошка).

И. Мильштейн

78843. Испытание препаратов против глей, паутинных клещей и свекловичной мухи. Драховская (Zkoušení přípravků proti mšicím, sviluškám a květilce fěrné. Drachovská Miroslava), Listy cukrovarn., 1958, 74, № 2, 25—29 (чешск.; рез. русск., нем.)

Против всех вредителей свеклы лучшим средством оказалось опрыскивание органич. соединениями фосфора (систоки и др.).

Н. Баканов

78844. Использование некоторых фосфорорганических инсектицидов микроорганизмами. Мостафа Камаль Ахмед, Касида (Metabolism of some organophosphorus insecticides by microorganisms. Mostafa Kamal Ahmed, Casida J. E.), J. Econ. Entomol., 1958, 51, № 1, 59—63 (англ.)

Тимет и О,О-диэтил-S-изопропилмеркаптометилдитиофосфат, продукты их окисления и некоторые другие фосфорорганич. соединения вводили в культуры *Torulopsis utilis*, *Pseudomonas fluorescens*, *Thiobacillus thiooxidans* и водоросли *Chlorella pyrenoidosa* в кол-ве 0,1%. Соединения быстро поглощались дрожжами (Д) и зелеными водорослями (ЗВ), а затем медленно выделялись в среду как живыми, так и мертвыми клетками. S-(Алкилтио)-метилпроизводные быстрее гидролизировались обоими организмами, чем S-(алкилсульфонил)-метилпроизводные, а последние лишь немного быстрее, чем S-(алкилсульфинил)-метилпроизводные. В присутствии Д или ЗВ во всех случаях сульфоксиды дитионофосфатов были наиболее, а сульфиды дитиолфосфатов — наименее стабильными соединениями. ЗВ тимет окислялся до сульфоксида дитионофосфата, который очень стабилен к гидролизу, но медленно превращался в сульфоксид дитиофосфата, причем, если образовывались сульфид и сульфоксид дитиолфосфатов, то в небольших кол-вах. Д и ЗВ окисляли сульфиды в сульфоксиды, но ЗВ окисляла дитионофосфаты в тиолфосфаты более активно. Паратион, Доу ЕТ-57, димефокс и спрадан не окислялись культурой ЗВ или окислялись в очень незначительной степени. Оба вида бактерий не окисляли тимет, но активно гидролизовали его. Серные бактерии не использовали S из молекулы тимета.

П. Попов

78845. Опыты борьбы с *Dacus oleae* Gml. в районе Салерно в 1955 г. Руссо, Санторо (Esperimenti di lotta antidiacica eseguiti in Ascea Marina (Salerno) nel 1955. Russo Giuseppe, Santoro Rolan-

do), Ann. sperim. agrar., 1958, 12, № 1, 333—385 (итал.; рез. англ.)

Отсутствие осадков и сравнительно высокая температура в зимний период вызвали обильное развитие *Dacus oleae* Gml. на растениях маслины в районе Салерно в 1955 г. Заражение деревьев достигало 100%. Хорошим средством для борьбы с мушкой *D. oleae* служила эмульсия паратиона (I) (30 г) в воде (100 л), содержащая, кроме того, 100 г CuSO_4 и 100 г поверхностно-активного в-ва. Использование эмульсии диазинона дало менее удовлетворительные результаты как в присутствии, так и в отсутствие CuSO_4 . Неудовлетворительные результаты получены при использовании 0,05—0,075%-ной эмульсии диптерекс. Обработка растений в июле смесью ДДТ и I в виде 0,5%-ной эмульсии не предотвращала заражения растений осенью.

А. Верещагин

78846. Изучение фосфорорганических инсектицидов. II. Дезактивация фосфорорганических дустов под влиянием минеральных наполнителей. Мацумото, Окубо, Уэда, Торикай (Matsumoto Seizo, Okubo Tatsuo, Uyeda Issei, Torikai Yosio), Ботю караку, Scient. Insect Control, 1957, 22, № 4, 327—332 (японск.; рез. англ.)

Изучена зависимость скорости разложения и концентрации фосфорорганич. соединения от поверхностной кислотности минер. носителя (Н) в дустах метилпаратиона и малатиона. Поверхностная кислотность Н влияет на стабильность дуста; Н с высокой поверхностной кислотностью ($\text{pK}_a < 3$) нельзя применять для изготовления дустов. Рекомендуется при изготовлении дустов пропитывать носитель одновременно инсектицидом и неионным поверхностно-активным в-вом типа полиоксисилена-алкиловых эфиров, полиоксисилена-килфениловых эфиров, эфиров полиоксисилена с жирными к-тами и полиоксисилена-фениловых эфиров, которые оказывают стабилизирующее влияние и снижают опасность разложения инсектицида.

К. Швецова-Шилова

78847. Изыскание новых инсектицидов. Тивари, Трипатти (Search for new insecticides. Tiwari S. S., Tripathi Brajendra Nath), J. Indian Chem. Soc., 1958, 35, № 2, 147—148 (англ.)

Изучена инсектицидная активность соединений с общей ф-лой 2,4,5-(OR)(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_2\text{COR}'$ (I), где R — аллил или $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, R' — CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_6H_{11} , C_8H_{17} или C_7H_{15} , а также 2-аллилокси-4,6-диметилфенил-а-фурилкетона (II) на 5-дневных комнатных мухах (т-ра 28—30°, относительная влажность воздуха 76—83%). I (R — $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, R' — C_2H_5) и II несколько более активны, чем ДДТ и ГХЦГ; остальные соединения менее активны.

А. Гратов

78848. Механизм токсического действия йод-, бром- и хлоруксусных кислот на насекомых. Инсектицидные свойства некоторых производных. Беттини, Боккаччи (Meccanismo d'azione tossica degli acidi iodo-, bromo-, e cloroacetico sugli insetti e proprietà insetticida di alcuni loro derivati. Bettini S., Boccacci M.), Rend. Ist. super. sanità, 1958, 21, № 3, 278—295 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Исследовано действие йод-(I), бром-(II) и хлоруксусной к-ты (III) на комнатных мух. I, II и III действуют как контактные инсектициды; подобной активностью обладают также некоторые эфиры III. В мышечной ткани *Periplaneta americana* инсектициды тормозят активность фермента триозофосфатдегидрогеназы, вызывая паралич данных мышц. Пульсация спинного протока останавливается через 30 мин. после обработки насекомых I в конц-ии 0,02% и через 120 мин. при конц-ии 0,01%. Указанные в-ва вызвали контрактуру мышц кишечника у *P. americana* и *Cyrtister lateralmarginalis*. I при дозе 900 μg снижа-

на 19% содержание кофермента ацетилирования в мышцах *P. americana* и полностью тормозила активность триозофосфатдегидрогеназы в этих мышцах. При введении II, меченного C^{14} , в *P. americana* с последующим разделением радиоактивных продуктов крови методом электрофореза на бумаге обнаружено полное исчезновение II через 45 мин. после введения, причем возникли радиоактивные продукты превращения II, которые увеличивались во времени. Обнаружено 5 электроотрицательных в-в, одно из которых совпадало по положению с S-карбоксиметилглутатионом, и 2 электроположительных в-ва. При выращивании 51 и 55 последующих поколений комнатных мух в присутствии III не было отмечено возникновения резистентности.

А. Верещагин

78849. Ядоматериалы из анабазиса безлистного. Тарасов Р. П. (Анабазис эсумлигинден алыяны эахерли мадаллар. Тарасов Р. П.), Туркменистан и оба хожалыгы, 1958, № 1, 89—91 (туркм.); С. х. Туркменистана, 1958, № 1, 81—83 (русс.).

Для борьбы с вредителями с.-х. культур рекомендованы в кол-ве 750—3000 *ага* отвары и настои веток анабазиса безлистного, содержащие 0,2% анабазина.

А. Грапов

78850. Применение инсектицидов для борьбы с полыми, садовыми и огородными вредителями. Уэллан (The use of insecticides for the control of farm and garden pests. Whellan J. A.), Rhodesia Agric. J., 1957, 54, № 6, 503—520 (англ.).

Краткие сведения и рекомендации по применению фосфорорганич. и хлорсодержащих инсектицидов, а также NaF , Na_2SiF_6 , метальдегида, никотина, пиретрина и других.

Е. Гранин

78851. Отрицательное воздействие некоторых инсектицидов, применяемых при культуре хлопчатника, на полезную фауну. Бейнголеа (Efecto depresor de algunos insecticidas de uso corriente en el algodonero sobre la fauna benefica. Beingolea G. Oscar), Bol. trimestr. experim. agropec., 1957, 6, № 1, 2—3 (исп.).

Изучено действие некоторых инсектицидов на полезную фауну плантаций хлопчатника. Наименее токсичны для насекомых *Rhinocloa* sp., *Paratriphleps laeviusculus* Champ., *Scymnus* sp. и *Chrysopa* sp. арсенат Са и Рb и никотинсульфат, из органич. инсектицидов — фолитол, ГХЦГ, алдрин, ДДТ и метасистокс. Чувствительным к действию органич. инсектицидов был род *Rhinocloa*.

А. Верещагин

78852. Успехи в борьбе с насекомыми — вредителями персика в течение последнего десятилетия. Снапп (Advances of peach-insect control during the last decade. Snapp Oliver I.), Proc. 52nd Annual Conv. Tennessee State Hort. Soc. Nashville, State Office, 1958, 12—15 (англ.).

В борьбе со сливовым долгоносиком исключительно эффективен паратион (I) (0,24 кг 15%-ного смачивающегося порошка на 100 л воды). Дильдрия (II) также высокоэффективен, однако во избежание накопления на плодах опасных для людей кол-в инсектицида применять его возможно только в ранние сроки. Реальтаты, близкие к I, получены с гутионом (III), эффективным, кроме того, против восточной плодовой мушки, клещей и растительноядных клопов. Против персиковых стеклянниц успешно используются I—III.

Е. Гранин

78853. Инсектицидное действие препаратов синильной кислоты при газовой обработке судов в Ленинградском морском торговом порту. Язиков Д. Ф., Рундквист В. А., Райгородская В. Я., Ж. Микробиол., эпидемиол. и иммунобиол., 1958, № 4, 111—114.

Для борьбы с грызунами и их эктопаразитами на

судах применяют препараты, выделяющие HCN (циклон В, циклон Д и ураган Д). Для 100%-ной гибели насекомых необходима концентрация HCN 3 г/м³ при t-ре > 17° и 5 г/м³ при t-ре 12—17°.

И. Мильштейн

78854. Анализ смеси изомеров деметона. Грове (Analysis of mixtures of isomers of demeton. Groves Kermi), J. Agric. and Food Chem., 1958, 6, № 1, 30—31 (англ.).

Метод анализа основан на титровании смеси изомеров деметона р-ром Вг до и после гидролиза щелочью. К 0,1 г образца в 300 мл конич. колбе прибавляют 40 мл лед. CH_3COOH (I), 25 мл конц. HCl (II), 10 мл воды и титруют 0,1 н. р-ром бромидбромата К (III) до желтой окраски. К 0,1 г образца в 25 мл колбе прибавляют 7 мл 2 н. р-ра NaOH в CH_3OH , встряхивают 15 мин., переливают в стакан, прибавляют 40 мл I, 25 мл II, 10 мл воды и титруют III. Содержание изомеров рассчитывают исходя из того, что на титрование тионового изомера идет до гидролиза 10 эквивалентов Вг и после гидролиза еще 10, на тиоловый — до гидролиза 2 эквивалента и после — 8 эквивалентов. Метод хорошо воспроизводится и быстр в выполнении. Анализ 2 проб занимает ~ 40 мин.

К. Швецова-Шиловская

78855. Пестицидные остатки в пищевых продуктах.

Хендри (Residues of pesticides in foodstuffs. Hendrie J. I.), Chemistry and Industry, 1958, № 23, 666—668 (англ.).

78856. Пестицидные остатки в пищевых продуктах. Эдсон (Residues of pesticides in foodstuffs. Edson E. F.), Chemistry and Industry, 1958, № 24, 694—699 (англ.).

78857. Пестицидные остатки в пищевых продуктах. Уинчестер (Residues of pesticides in foodstuffs. Winchester J. M.), Chemistry and Industry, 1958, № 25, 728—731. Discuss., 731—733 (англ.).

78858. Действие паров гексахлорана на животных. Морозовский К. (Гексахлоран парларным терлеклэргэ тээсире. Морозовский К.), Татарстан аыл хужалыгы, 1958, № 2, 47—48 (тат.); С. х. Татарии, 1958, № 2, 47—48 (русс.).

Описаны симптомы отравления собак ГХЦГ. Для лечения собак, отравленных ГХЦГ, вводят под кожу 1—2 мл 20%-ного камфарного масла, внутривенно вливают 20—40 мл 5%-ного р-ра хлоральгидрата, 10—20 мл 10%-ного р-ра $CaCl_2$ и 25—30 мл 40%-ной глюкозы.

И. Мильштейн

78859. Защитное действие никотиновой кислоты при хроническом отравлении белых крыс гексахлорциклогексаном. Вассерман, Сандулеску, Беринзон, Сава (L'effet protecteur de l'acide nicotinique dans l'intoxication chronique du rat blanc par l'hexachlorocyclohexane (H. C. H.). Wasserman M., Sandulescu G., Berinzon H., Sava V.), Arch. malad. profess., 1958, 19, № 1, 29—39 (франц.).

У белых крыс, получавших перорально на 100 г веса по 2,5 мг ГХЦГ и 1,5 мг никотиновой к-ты (I), обнаружены изменения печени и кишок меньшие, чем у контрольных животных, получавших только ГХЦГ. Защитное действие I основано, по-видимому, на ее участии в составе кодегидраз I и II.

К. Герцфельд

78860. Остатки инсектицидов. Устойчивость остатков инсектицидов на клубнике. Ван-ден-Дриессе (Résidus insecticides. Persistance des résidus de parathion après traitement des fraises. Van den Driessche S.), Rev. conserve France et Union franç., 1957, № 10, 42—43 (франц.).

После обычного опрыскивания клубники р-ром (1000 *ага*), содержащим 350 мл препарата Е-605 (54%-ный метилпаратион) (I), на ягодах найдено I в кол-ве 0,55 мг/кг, что меньше допускаемого в США

миним. остатка I 1 мг/кг. Обмыванием ягод водой удаляется только незначительная часть I.

К. Герцфельд

78861. Гигиена труда при применении меркаптофоса для опрыскивания хлопчатника. Крюкова В. А. В сб.: Материалы Объедин. научн. сессии по хлопководству. Т. 2. Ташкент, Госиздат УзССР, 1958, 345—349

Изучена токсичность меркаптофоса (I) для белых крыс (БК) и кроликов (К). Абс. смертельная доза I при ингаляционной заправке БК в камере составляла при одночасовой экспозиции 0,003 г/л. При нанесении 30%-ного концентрата I на кожу К в кол-ве 40 мг/кг смерть наступала через 5—10 час., при дозе 20 мг/кг тионового изомера I — через 24 часа, при нанесении триолового изомера I в кол-ве 10 мг/кг — через 3—5 час. С гигиенич. точки зрения самым благоприятным является опрыскивание, проводимое самолетом. Опрыскивание I должно быть закончено не позднее, чем за 1 месяц до снятия урожая. Люди, занятые применением I, должны быть снабжены индивидуальными защитными приспособлениями. И. Мильштейн

78862. К лечению отравления фосфорными инсектицидами или так называемыми «нервными» газами. Браун (Zur Behandlung der Vergiftung durch Phosphat-Insektizide oder sog. Nervengas. Braun V.), Berliner Med., 1957, 8, № 23, 521—522 (нем.)

Описывается клинич. картина и первая помощь при отравлении фосфорорганич. инсектицидами. Соли гидроксамовой к-ты рекомендуются для профилактики. применения. Главным лечебным средством является атропин, который должен применяться в больших дозах. Некоторые новые в-ва с аналогичным действием (парпанит, бускопан) не прошли еще клинич. испытания. Рекомендуется также применение солей Mg и Ca, гистидина и симптоматич. лечение (искусств. дыхание, сердечно-сосудистые средства, барбитураты при возбуждении). Противопоказанными считаются морфин, эуфиллин, теофиллин. С. Долина

78863. Анизилацетон — синтетический препарат, привлекающий самцов *Dacus cucurbitae* (Coq.). Бартел, Грин, Кейсер, Стейнер (Anisylacetone, synthetic attractant for male melon fly. Barthel W. F., Green Nathan, Keiser Irving, Steiner L. F.), Science, 1957, 126, № 3275, 654 (англ.)

Из > 1000 испытанных соединений наиболее сильным привлекающим самцов *Dacus cucurbitae* Coq. действием обладают 4-фенилбутанон-2 и особенно 4-*n*-метоксифенилбутанон-2. 4-*m*, *n*-диметоксифенилбутанон-2 не привлекает *D. cucurbitae* Coq., но привлекает *D. dorsalis* Hendel. К. Бокарев

78864. Исследование активности масляных фунгицидов в борьбе с *Cercosporae musae*. Брэн (Etude sur l'action des fongicides huileux dans la lutte contre la cercosporiose. Note préliminaire. Brun J.), Fruits, 1958, 13, № 1, 3—14 (франц.)

Сравнительное исследование фунгицидного действия (ФД) на *Cercosporae musae* опрыскиваний маслом (I) и смесью I + хлорокись Cu (II) показало, что эффективность обоих фунгицидов одинакова в предупредительной обработке листьев. При действии на пораженные листья (поверхностный рост мицелия) различия незначительны, а в период споруляции — ФД II выше ФД I.

К. Герцфельд

78865. Протравливание овощных семян. Ферран, Тиссо (La désinfection des semences. en culture maraichère. Ferrand G., Tissot M.), Phytoma, 1958, 10, № 96, 25—26 (франц.)

Семена капусты, лука и гороха потеряли всхожесть после 14-час. погружения в 0,5%-ный р-р CuSO_4 (I), по перенесли без ущерба воздействие бордосской сме-

си, содержащей в 1 л 20 г I; формалин, тиам, каптан и соединения Hg не влияли на всхожесть семян.

К. Герцфельд

78866. Быстрый и экономичный способ борьбы против *Phylloxera gallicole*. Кань (La lutte contre le Phylloxera gallicole semble facile et économique. Cagne H.), Phytoma, 1958, 10, № 97, 19—20 (франц.)

Обработка виноградников в зимний период эмульсией, содержащей 3% смеси антраценового масла и динитрокрезола, снизила поражение листьев филоксерой в 14 раз. Обработка обычными инсектицидами (деметон, паратион, диазинон) неэффективна.

А. Верещагин

78867. Исследование фунгицидной активности некоторых нитро- и хлорпроизводных фенола и крезола. Бюли, Луве, Тари (Etude du pouvoir fongicide de certains dérivés nitrés et chlorés du phénol et du crésol. Bulit J., Louvet J., Taxis B.), Phytatropharmac., 1957, 6, № 4, 197—208 (франц.)

Исследованы действие динитро-*o*-крезола (I), динитробутилфенола (II), их NH_4 -солей, дихлоркрезилтриэтиленгликоля (III) и дихлоркрезилпентаэтиленгликоля (IV) на рост мицелия и прорастание спор *Nectria galligena*, *Cytospora Chrysosperma*, *Dothichiza populea*, *Fusarium avenaceum* и *Botrytis cinerea*. Найдено, что I и II фунгицидны в конц-ии 100—200 γ/мл; III и IV активны только в конц-ии > 2000 γ/мл. I и II фитотоксичны для яблони в период покоя в конц-ии 2500 γ/мл, III и IV — для растений в конц-ии 5000—10 000 γ/мл.

К. Герцфельд

78868. Эффективность цирама и тирама в борьбе с пятнистостью яблони и груши. Бюрго, Деземар (Efficacité du zirame et du thirame sur les tavelures du poirier et du pommier. Burgaud L., Desarmard P.), Phytoma, 1958, 10, № 97, 12—16 (франц.) Указанные фунгициды более эффективны в борьбе с пятнистостью листьев и плодов яблони и груши по сравнению с каптаном и цинебом, а также бордосской жидкостью. В конц-ии 1—3 г/л эффективность цирама и тирама в большинстве опытов составляла 90—100%. Отрицательного влияния фунгицидов на качество и сохранность плодов не наблюдалось. По эффективности цирам несколько превосходил тиам.

А. Верещагин

78869. Опыты применения каратана против *Oidium* яблони. Ханнам, Фоулдс, Рони (Essais avec karathane sur l'oidium du pommier. Hunnam D., Foulds R.-M., Roney E.), Arboricult. fruit., 1958, № 50, 13, 15 (франц.)

На основании опытов 1955—1956 гг. установлено, что каратан, примененный (в дозе 90—120 г в 100 л воды с добавкой смачивателя) возможно скорее после опадения лепестков и 14 дней спустя, уменьшает возможность вторичного заражения листьев и завязей. В случае тепла и засухи рекомендуется 3 опрыскивания.

К. Герцфельд

78870. Мероприятия по опрыскиванию садов в Калифорнии. Дейвис, О'Рейлли (California spray program. Davis C. H., O'Reilly H. J.), West. Fruit Grower, 1958, 12, № 3, 34—37 (англ.)

Для борьбы с бурой гнилью плодов рекомендовано применение манеба (2,24 кг/га), набама (0,56 кг/га + соли Zn, Fe или Mn), бордосской смеси (10—10—100) для борьбы с бурой пятнистостью листьев и плодов применяют коромерк (1,12 кг/га), фиксированную сульфигон XL (0,84 кг/га), цирам (2,24 кг/га), с ржавчиной плодов борются с помощью каптана (2,24 кг/га), смачивающей S (6,72 кг/га) и колодуста (56 кг/га).

Е. Андреев

78871. Эффективность и фитотоксичность некоторых препаратов, испытанных методом обработки семян

с целью борьбы с бактериальным вилтом сахарного тростника. Миллер (Effectiveness and phytotoxicity of some materials tested for use as seed treatments to control bacterial wilt of sweet corn. Miller Paul, Agric. Chemicals, 1958, 13, № 1, 55-56 (англ.) Испытанные в борьбе с *Bacterium stewartii* гербициды (борат Na), индолоилуксусная к-та, 2,4,5-Т и антибиотик (террамицин, стрептомицин и тетрациклин) эффективны при обработке семян сахарного тростника в конц-ях 500—2000 мг/л. Фитотоксичность препаратов не позволяет применять их с этой целью на практике. Е. Андреева

78872. Свойства гербицидов, применяемых в лесном хозяйстве. Буршель, Рёриг (Eigenschaften der für die Forstwirtschaft geeigneten Herbizide. Burschel P., Röhrig E.), Allgem. Forstzeitschrift, 1958, 13, № 19, 260 (нем.)

78873. Механизм действия и возможности применения гербицидов в лесном хозяйстве. Рёриг (Grundsätzliches über Wirkungsweise und Anwendungsmöglichkeiten von Herbiziden in der Forstwirtschaft. Röhrig E.), Allgem. Forstzeitschrift, 1958, 13, № 19, 259—260 (нем.)

78874. Химические препараты для борьбы с древесной растительностью. Эглите (Koku un krūmu apkarošana ar kimikālajām. Eglīte A.), Mežu pētīšanas stacijas «Kalsnava» bil. LatvPSR Zinātņu Akad. Mežsaimniecības probl. inst., 1957, № 2, 32—35 (лат.)

78875. Эффективный способ уничтожения деревьев нанесением арсенита натрия на место нарубки. Рашмор (Sodium arsenite in spaced ax cuts: an effective stand-improvement technique. Rushmore Francis M.), J. Forestry, 1958, 56, № 3, 195—200 (англ.)

Красный клен и бук эффективно (на 83—100%) уничтожают путем нанесения 50%-ного р-ра арсенита Na на нарубки на стволах на высоте 75 см от земли. Летние обработки более эффективны, чем зимние. Летом наблюдалось лучшее передвижение гербицида вертикально по дереву. В течение 1-го года у поврежденных деревьев появлялась поросль, которая через год отмирала. 2,4,5-Т менее эффективна. Л. Стонов

78876. Применение сульфата аммония для борьбы с нежелательной древесной растительностью. Рёриг (Ammoniumsulfamat zur Bekämpfung unerwünschter Holzgewächse. Röhrig E.), Allgem. Forstzeitschrift, 1958, 13, № 19, 273 (нем.)

78877. Уничтожение барбариса для борьбы со стеблевой ржавчиной. (Barberry eradication in stem rust control. Leaflet. U. S. Dept Agric., 1957, № 416, 8 pp., ill.) (англ.)

Для уничтожения барбариса, распространяющего стеблевую ржавчину, рекомендуется срезать стебли кустарника около почвы и на свежую поверхность среза внести сульфат NH_4 . Очень эффективно опрыскивание кустарников 2,4-Д и 2,4,5-Т. Л. Стонов

78878. Исследование паровой фазы различных эфиров 2,4-Д и 2М-4Х. Хертель (Untersuchungen über die Dampfphase verschiedener 2,4-D- und MCPA-Ester. Härtel K.), Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzdienstes, 1956, 8, № 9, 140—142 (нем.)

Пары этиловых, изопропиловых и бутиловых эфиров 2,4-Д и 2М-4Х в опытах на чашках Петри сильно повреждают молодые растения томатов в дозе 800 мг/га действующего начала (считая на 2,4-Д или 2М-4Х) при экспозиции 4—24 час. при 23 и 33°. Соответствующие бутилгликолевые эфиры вызывают слабые повреждения, а полигликолевые эфиры в этих условиях нетоксичны. А. Грапов

78879. Дикотекс-30 — препарат для уничтожения сорняков в посевах льна и зерновых. Свитек И., Лен и конопля, 1958, № 5, 46—48

Лен обрабатывают дикотексом-30 (I) (К-соль 2М-4Х), когда он имеет высоту 8—15 см. Лучшие результаты получены при опрыскивании льна опрыскивателями, дающими крупную каплю 1—2 мм. Оптимальная доза I 3,3 кг/га. I хорошо поражает горчицу, дику редьку, бодяк, ярутку полевую, лебеду и маисосейку. Л. Стонов

78880. Регуляторы роста группы феноксиуксусных кислот. Рёриг (Wuchsstoffe auf Phenoxyessigsäure-Basis. Röhrig E.), Allgem. Forstzeitschrift, 1958, 13, № 19, 269—270, 272 (нем.)

Обзор. Применение гербицидных препаратов, содержащих 2,4-Д, 2М-4Х и 2,4,5-Т в лесном х-ве.

А. Грапов
78881. Изучение сравнительной эффективности некоторых гербицидов для борьбы с двумя важнейшими сорняками Нилгирис *Spergula arvensis* L. и *Oxalis latifolia* HB и К. Нараянан, Минакшисундарам (Studies on the relative efficacies of a few chemical herbicides in the control of *Spergula arvensis* L. and *Oxalis latifolia* HB and K., two important weeds of the Nilgiris. Narayanan T. R., Meenakshisundaram D.), Madras Agric. J., 1958, 45, № 1, 1—6 (англ.)

Два главных и злостных засорителя с.-х. угодий в Мадрасе *Spergula arvensis* и *Oxalis latifolia* (первый по достижении 15 см, второй в фазе цветения) опрыскивали гербицидами: Extar «А» (динол) (I) (8,96 кг/га); Triherbide NIX (II) (22,4 кг/га); Na-соль 2,4-Д (III) (5,5 кг/га); 2М-4Х (Agroхоне-3) (IV) (5,6 кг/га); *S. arvensis* обрабатывали также смесью III и IV (по 5,6 кг/га каждого) а *O. latifolia* — бутиловым эфиром 2,4-Д (V) (5,6 кг/га). I и II, действуя быстро, оказались наиболее токсичными для *S. arvensis*. V и II наиболее эффективно уничтожали надземную массу *O. latifolia*. III и IV лучше других гербицидов подавляли отрастание сорняков из подземных клубней. Л. Стонов

78882. Гербициды и биологическая продуктивность почвы. Верона (Erbicidi e fertilita' biologica del terreno. Verona O.), Agric. ital., 1958, 58, № 2, 55—61 (итал.; рез. франц.)

2,4-Д и другие гербициды не влияют на жизнедеятельность микроорганизмов и не изменяют биологич. продуктивности почвы. С другой стороны, микроорганизмы почвы активно участвуют в процессе детоксикации, разрушая внесенные в почву 2,4-Д и ее производные. А. Верецагин

78883. Уничтожение боковых побегов у Виргинского табака минеральным маслом марки «Citspray». Кемпбелл (The control of sucker growth in Virginia type tobacco by the mineral oil 'citspray'. Campbell J. S.), Trop. Agric., 1958, 35, № 2, 130—133 (англ.)

25%-ная эмульсия светлого минер. масла марки «Citspray», нанесенная на растение табака в кол-ве 2 мл, хорошо поражает боковые побеги, не причиняя ущерба остальному растению. 50%-ная эмульсия вызывает поверхностное почернение стебля, но не наносит серьезного ущерба растениям. Гидразид малеиновой к-ты менее эффективен, чем масла. Кокосовое масло (I) и его 50%-ная водн. эмульсия вредят растениям. 20—25% эмульсии I уничтожают боковые побеги, но ввиду большой вязкости действуют слабее, чем масло «Citspray». Л. Стонов

78884. Химическая борьба с сорняками в зерновых посевах и сенокосных угодьях. Хеддл (Chemical weed control in cereals and grassland. Heddle R. G.), Scott. Agric., 1957—58, 37, № 3, 129—133 (англ.)

Приведена сравнительная оценка активности и стоимости 2М-4Х, 2,4-Д, 2-метил-4-хлорфеноксимасляной

к-ты, динитрокрезола и динитробутилфенола, пригодных для избирательного уничтожения сорняков в злаках и на лугах, а также чувствительность к ним различных видов сорняков и основных культур и способы применения. В. Базарнова

78885. ХлорИФК как гербицид для лесопитомников. Линден (CIPC als Herbizid in Forstbaumschulen. Linden G.), Allgem. Forstzeitschrift, 1958, 13, № 19, 263 (нем.)

78886. Свойства гербицида небуруна. Буршель (Die Eigenschaften des Herbizids Neburon. Burschel P.), Allgem. Forstzeitschrift, 1958, 13, № 19, 262—263 (нем.)

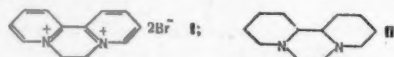
78887. Химическая прополка фасоли. II. Испытание небуруна и симазина. Детру, Фастратс, Лавалле (Le désherbage chimique des cultures de haricots. II. Essai du néburon et du simazin. Detroux L., Faestraets L. de, Lavalleye M.), Parasitica, 1958, 14, № 1, 1—9 (франц.)

Растения фасоли могут выносить небурон (I) в дозе 1—2 кг/га без торможения роста и снижения урожайности. В некоторых случаях можно применять даже дозу 6 кг/га. По отношению к симазину (II) фасоль является более чувствительной, чем горох, и уже доза в 1 кг/га снижает урожай наполовину. Доза 0,5 кг/га не снижает урожая. Гербицидное действие оказывает II в дозах 0,25 и 0,4 кг/га, которые не влияют на величину урожая фасоли. Эффективность I и II сохраняется долгое время после внесения. Часть I см. РЖХим, 1958, 9127. А. Верещагин

78888. Свойства и механизм действия аминотриазола. Ниче (Eigenschaften und Wirkungsweise des Aminotriazols. Nitsche G.), Allgem. Forstzeitschrift, 1958, 13, № 19, 272—273 (нем.)

78889. Новый гербицид-дибромид 1,1-этилен-2,2-дипиридила. Брайан, Хомер, Стабс, Джонс (A new herbicide. 1:1-ethylene-2:2-dipyridylum dibromide. Brian R. C., Homer R. F., Stubbs J., Jones R. L.), Nature, 1958, 181, № 4607, 446—447 (англ.)

Дибромид 1,1'-этилен-2,2'-дипиридила (I) получают р-цией 2,2-дипиридила с дибромэтаном. Гидрирование I с Ni-Ренея в присутствии CH_3COOH дает основание (II), т. кип. 74—76°/0,2 мм. I образует моногидрат, т. пл. > 320° (с разл.). В водн. р-ре λ_{max} 308, 311 мк, $\epsilon \sim 18000$. Растворимость в воде I при 20° ~ 70 г в 100 мл. В щел. среде I образует окрашенный ком-



плекс, по-видимому, при этом расщепляется одно пиридиновое кольцо в I. I (0,28—0,56 кг/га) является гербицидом сплошного действия, но малотоксичным для клевера, овса и пшеницы; в кон-ции 1,12—2,24 кг/га его можно также применять для дессикации ботвы картофеля и семенников красного клевера. К. Бокарев

78890 П. Способ получения производных 4-оксикумарина. Эндере, Мюллер (Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 4-Oxycumarins. Enders Edgar, Müller Adam) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1011435, 19.12.57

Производные 4-оксикумарина, обладающие родентицидными свойствами, получают взаимодействием стирилкетонной общей ф-лы $\text{RSC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$ (I), где R = H, CH_3 или CH_3O , с 4-оксикумарином (II), имеющим в положениях 6 и 7 заместители (Cl, CH_3 или CH_3O). II получают обычным способом взаимодействием 2-оксинацетофенона с диэтилкарбонатом в присутствии Na, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ или NaH. Конденсацию I и II

проводят при нагревании в пиридине (III) или инертном р-рителе (толуол, хлорбензол) в присутствии щел. в-в (алкоголят Na, пиперидин, триэтилфосфат). Р-цию проводят также при сплавлении исходных компонентов. Напр., 10 ч. 7-хлор-4-оксикумарина (IV) нагревают с 11 ч. 4-хлорбензоальдегида (V) в 50 ч. III 20 час., выливают в разб. HCl (к-ту), экстрагируют C_6H_6 , экстракт промывают 1%-ным р-ром NaOH, щел. вытяжку подкисляют HCl (к-той), 7-хлор-3-[α -(4-хлорфенил)- β -ацетилэтил]-4-оксикумарин (VI) отфильтровывают; т. пл. VI 206—207° (из разб. CH_3COOH). Аналогично получают (в скобках указаны т. пл. в °C): 7-хлор-(176—178), 6-хлор-(176—178), 7-метокси-(146—148), 6-метил-3-[α -(фенил)- β -ацетилэтил]-4-оксикумарин (103—105), 7-хлор-3-[α -(*n*-толил)- β -ацетилэтил]-4-оксикумарин (187—188), 7-метокси-(162—163), 6-метил-(186—188), 7-метил-3-[α -(*n*-хлорфенил)- β -ацетилэтил]-4-оксикумарин (173—175). 8 ч. IV и 9,5 ч. 4-метоксибензоальдегида в 30 г III нагревают 20 час. при 100—110°, выливают в разб. HCl (к-ту), экстрагируют эфиром, экстракт промывают 1%-ным водн. р-ром NaOH, щел. вытяжку подкисляют разб. HCl (к-той), отделяют осадок 7-хлор-3-[α -(4'-метоксифенил)- β -ацетилэтил]-4-оксикумарина, т. пл. 166—168° (из разб. CH_3COOH). Аналогично получены 6-хлор-(т. пл. 193—195°), 7-метил-(т. пл. 175—176°), 6-метил-3-[α -(4'-метоксифенил)- β -ацетилэтил]-4-оксикумарин (т. пл. 168—170°). При сплавлении 10 ч. IV и 10 ч. V (10 час, 130°) получают VI, который после нанесения на талк пригоден к употреблению. Исследована острая и хронич. токсичность полученных родентицидов (дано родентицид, LD₅₀ для белых мышей в мг/кг, число живых и мертвых мышей через 1—5 дней и тоже через 5—10 дней при ежедневном скормливании в течение 5 дней в-в в дозе 4 мг/кг): 3-(α -фенил- β -ацетилэтил)-4-оксикумарин, 750, 7,5, 4,8; 3-(*n*-анизил- β -ацетилэтил)-4-оксикумарин, 1100, 9,3, 6,4; 3-(α -*n*-хлорфенил- β -ацетилэтил)-4-оксикумарин, 1000, 8,4, 4,8; VII, 1500, 2, 10; смесь VI и VII, —, 1,11, 1,11. И. Мильштейн

78891 П. Производное морфолина. Янко (Morpholine derivative. Yanko William H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2774758, 16.12.56

Для получения активного в качестве отпугивающего средства для грызунов нитрила 4-морфолинатарила к-ты (I) 93 г морфолина при 20° добавляют к 78 г нитрила фумаровой к-ты. Р-цию проводят при перемешивании и охлаждении на водяной бане (т-ра смеси $\leq 70^\circ$). Дальнейшее повышение т-ры приводит к полимеризации. Смесь оставляют на 16 час. без продолжительного охлаждения. Затвердевший продукт трижды перекристаллизовывают из CH_3OH и обесцвечивают древесным углем. Получают 79 г I, т. пл. 117—117,5°. При проведении р-ции в среде трет-бутилового спирта выход I составляет 97%. I может быть также применен как пестицид и пластификатор. А. Волынский

78892 П. Дезодорирование гексахлордиоксидбензола. Данн, Гранджин, Паджитт (Deodorization of benzene hexachloride. Dunn Roy E., Grandjean William B., Padgett Frank I.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2790012, 23.04.57

Для дезодорирования ГХЦГ, содержащего $\geq 8\%$ γ -изомера (I), к р-ру ГХЦГ (р-рители: низшие алкаты, спирты, этилен- и диэтиленгликоли, диметилметилэтил-, диэтил-, метилэтил-, диизобутил-, дибутилкетоны) добавляют при т-ре > 40° воду в количестве 5—50% от веса р-рителя. Продукт без запаха осаждают из р-ра при охлаждении до 35° не позднее, чем через 30 мин. Р-р 200 ч. ГХЦГ (96% I) в 1000 ч. безвод. CH_3OH (II) нагревают до 65—67°, прибавляют воду, охлаждают за 2 часа до 30° и фильтруют при т-ре. Остаток после фильтрации промывают 190 ч. безвод. II и 380 ч. воды. Полученный после су-

образец не обладал характерным запахом I. При контрольном испытании, проведенном аналогично, но без прибавления воды, продукт обладал значительным запахом. Применение двух промывок II вместо промывки водой дает также продукт с неприятным запахом. Этот же результат получают, если исходный ГХЦГ содержит 40% I. Если время добавления воды и охлаждения составляет 15 мин. и конечная т-ра 30°, то высушенный продукт совершенно не обладает характерным запахом ГХЦГ. Приведены также случаи получения препаратов ГХЦГ, исходя из продуктов, содержащих 85—99% I. Л. Вольфсон

78893 П. Эмульгируемые инсектицидные препараты (Insecticide émulsionnable) [Maurice-Albert Boucard]. Франц. пат. 1133083, 20.03.57

Эмульгируемые препараты, содержащие один или смесь инсектицидов (ГХЦГ, ДДТ, полихлорциклян-сульфид, *n*-дихлорбензол), готовят смешением при $t < 70^\circ$ р-ра инсектицидов в растительном масле, к которому прибавляют ароматич. или нефтяной р-ритель, с подходящим вспомогательным в-вом (карбоксиметилцеллюлоза, яичный альбумин или бентонит). На всех стадиях приготовления препарата среда должна быть слегка кислой (рН 6—7). В случае необходимости можно добавлять лимонную к-ту. К. Бокарев

78894 П. Реакция тетрахлорметилпропана, катализируемая хлористым алюминием. Кандигер, Пледжер (Aluminum chloride — catalyzed reaction of tetrachloromethylpropane. Kundiger Donald G., Pledger Huey, Jr) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2778861, 22.01.57

При р-ции 1,1,1,2-тетрахлор-2-метилпропана (I) с $C_nH_{2n}X$ (где X—Cl, Br, C_1 — C_4 -алкил) (т-ра 70—100°, лучше 90—100°) в присутствии безводн. $AlCl_3$ (0,01—0,1 моля на 1 моль I) и при обычном давлении образуется n -ХС $_n$ H $_2$ CH $_2$ -C(CH $_3$)=CCl $_2$. На 1 моль I следует брать ≥ 1 моля ароматич. соединения, но лучше применять избыток. Твердые (при т-ре р-ции) ароматич. в-ва можно применять, используя подходящий р-ритель. Процесс может быть периодич. или непрерывным. К смеси 2,6 г $AlCl_3$ и 300 г хлорбензола при т-ре 90—99° и перемешивании добавляют за 1,25 час. р-р 88 г I в 262,5 г хлорбензола, затем реакционную массу выливают на смесь размельченного льда и конц. HCl. Из органич. слоя, при дистилляции в вакууме, выделяют *n*-хлорфенил-1,1-дихлор-2-метилпропен-1, т. кип. 91—97°/0,3 мм. Аналогично получены *n*-бромфенил-, *n*-толил-, 2,4-диметилфенил- и *n*-трет-бутилфенил-1,1-дихлор-2-метилпропен-1. Р-ры этих в-в в ксилоле с добавкой неионогенного эмульгатора в виде водн. дисперсий могут применяться против тли и клещей на растениях. Г. Никишин

78895 П. Хлорирование бис-(*n*-хлорфенил)-метана. Крейг, Ринер, Вильсон (Chlorination of bis-(chlorophenyl) methane. Craig W. E., Riener Edward F., Wilson Harold F.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2783284, 26.02.57

Хлорирование бис-(*n*-хлорфенил)-метана (I) в инертных р-рителях при 0°—75° приводит к смеси I, α -хлор-(II) и α,α -дихлор-бис-(*n*-хлорфенил)-метана. Р-цию проводят при облучении УФ-светом или в присутствии инициаторов свободных радикалов: органич. перекисей (перекисей бензоила, капроила, лаурила; гидроперекисей трет-бутила, кумола; трет-бутилпербензоата, перекиси метилэтилкетона), ациклич. азосоединений (азодизобутирата, диметилазодизобутирата (III), диэтилазодизобутирата, азо-бис-(α,γ -диметилвалеронитрила), азо-бис-(α -метилбутиронитрила), азодизобутирамида, диметил-азо-бис-метилвалерата и т. д.). Р-р 48 ч. I в 700 ч. CCl_4 при 35—41° и при облучении УФ-светом поглощает 24 ч. Cl_2 . После упаривания р-рителя получают 11 ч. твердого осадка и масло, из последнего выделяют 25,5 ч. II, т. кип. 189—193°/5 мм,

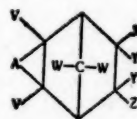
т. пл. 64—65°. 70 ч. I в 450 ч. CCl_4 обрабатывают 83 ч. SO_2Cl_2 при облучении УФ-светом, получают 67 ч. II, т. кип. 146—148°/0,5 мм, т. пл. 57—59° (из динизобутилена). Хлорированием 48 ч. I в 750 ч. CCl_4 в присутствии 0,2 ч. III при 41° получают II с выходом 58%. II и полученные смеси оказались активаторами и синергистами ДДТ при испытаниях на женских особях комнатных мух, устойчивых к ДДТ. А. Грапов

78896 П. Полихлорфлуорантен как паразитицид. Кенага (Polychlorinated fluoranthene as a parasiticide. Kenaga Eugene E.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2780575, 5.02.57

Паразитицидный препарат готовят смешением инертного наполнителя с полихлорфлуорантеном (I), содержащим 6,7—7,1 атомов Cl на 1 молекулу. Для получения I 100 г флуорантена добавляют по каплям в течение 1 часа к избытку жидкого Cl_2 в широкогорлом сосуде Дьюара при -20° ; реакционную смесь освещают рассеянным солнечным светом, интенсивность которого составляет 436—915 лк. Избыток Cl_2 после окончания р-ции удаляют упариванием и получают 232 г I с содержанием Cl 55,3% (6,7 атомов Cl на 1 молекулу). I — кристаллич. в-во светло-желтого цвета, растворимое в органич. р-рителях, мало растворимое в воде. I активно в борьбе с различными вредителями и безопасно для растений. Кол-во I в препаратах составляет 5—95%. Для получения концентрата эмульсий и суспензий I смешивают 25 ч. I, 65 ч. ксилола и 10 ч. алкиларилполиэтиленгликоля или 90 ч. I, 10 ч. туин 20. Для получения смачивающегося порошка смешивают и измельчают 25 ч. I, 10 ч. диатомита, 2 ч. алкиларилсульфоната (накконоль NR) и 1 ч. даксада № 27. Для защиты брусники, сильно зараженной паутинным двупятнистым клещом (*Epite-tranychus bimaculatus* (Hark.)), применяют опрыскивание препаратом, содержащим 3,6 г/л I (0,72 ч. I, 0,06 ч. накконоля NR, 0,06 ч. даксада № 27 и 200 ч. воды). Через 72 часа после обработки достигается 100%-ная смертность клеща. 100%-ная смертность *Epilachna varivestis* (Muls.) достигается через 1 неделю после опрыскивания этим же препаратом листьев брусники. 90%-ная смертность *Pradenia eridania* (Gram.) получена при обработке брусники дисперсией I в конц-ии 0,14 г/л (0,03 ч. I, 0,06 ч. накконоля NR, 0,06 ч. даксада № 27 и 200 ч. воды). Л. Вольфсон

78897 П. Полигалонд-2,3-эпокси-бицикло-(2,2,1)-гептаны. Марк (Polyhalo-2,3-epoxy-bicyclo(2.2.1) heptanes. Mark Victor) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2771470, 20.11.56

Новые инсектицидные соединения общей ф-лы (I), где A—S или O; V—H, алкил, или галогид; W и X—галогид и H; Y—галогид, галогидалкил, алкил и M; Z — нитро-, нитрозо-, циан- и тиоциангруппа, получают конденсацией циклич. алкадиенов с замещ. алифатич. олефинами, с последующей эпоксидацией ненасыщ. би-



циклич. соединения, а также превращением эпоксида в соответствующее эпитиопроизводное взаимодействием с серосодержащим соединением (тиоцианат щел. металла). Циклич. алкадиен имеет общую ф-лу $VC = CHC(W)_2CH = CV$, а моноолефин общую ф-лу

$X(Y)C = C(Z)X$. В качестве циклич. алкадиенов применяют циклопентадиен (II) или его алкил- и галогидзамещенные. В качестве замещ. моноолефинов используют замещ. на алкил-, галогид-, нитро-, нитрозо-,

циан и тиоциан-группы олефины. Первая стадия процесса — конденсация — протекает при 50—150° и давл. 10—100 ат. Для создания такого давления в аппарат вводят инертный газ — N_2 , CO_2 и др. Таким путем получены следующие замещ. бицикло-(2,2,1)-гептены-2: 5-нитро-6-трихлорметил-, 5-циан-6-трихлорметил-, 5-нитро-6- α,α,β -трихлорметил-, 5,5,6-трихлор-6-трифторметил-, 5-тиоциан-6-трихлорметил-, 5-нитро-6-трифторметил и др. Окисление ненасыщ. бициклич. соединений происходит при 35°. В качестве окислителей применяют пербензойную, надуксусную (III), мононадфталевую и надмуравьиную к-ту, а также HNO_3 , $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и др. Эпоксисоединения могут быть получены также присоединением к двойной связи гипохлорита с последующим дегидрохлорированием полученного хлоргидрина. 254 г 3,3,3-трихлор-1-нитропропилен-1 помещают в трехгорлую колбу и добавляют по каплям 50 г свежеперегнанного II, затем нагревают 20 мин. при 50°. Полученный 5-нитро-6-трихлорметилбицикло-(2,2,1)-гептен-2 (IV) отгоняют из реакционной смеси при 97—99°/0,25 мм и дважды перекристаллизовывают из пентана. 5,1 г IV обрабатывают 54 мл III в $CHCl_3$. Окисление протекает при ~20° 72 часа, затем р-р промывают разб. р-ром K_2CO_3 водой и сушат $CaCl_2$. После удаления $CHCl_3$ остается 2,3-эпоксис-5-нитро-6-трихлорметилбицикло-(2,2,1)-гептан (V), т. пл. 88,9° (из CH_3OH). Аналогично получены: 2,3-эпоксис-5-нитро-6-трихлорметил-, 2,3-эпоксис-5,5,6-трихлор-6-трифлорметил-, 2,3-эпоксис-5-нитро-6-(α,α,β -трихлорпропил)-, ~2,3-эпоксис-5-циан-6-трихлорметилбицикло-(2,2,1)-гептан. 2,3-Эпоксис-транс-5,6-дихлорбицикло-(2,2,1)-гептан (т. пл. 72°) получен из транс-5,6-дихлорбицикло-(2,2,1)-гептена-2 и III. Из эказо-V и KCNS получают 2,3-эпитио-5-нитро-6-трихлорметилбицикло-(2,2,1)-гептан, который отделяют от исходных в-в, промывают водой и используют без дальнейшей очистки. I в смеси с жидкими наполнителями применяют в качестве инсектицидов. Испытаны инсектицидные свойства эказо-(VI) и эндо-форм V (VII) (даны: препарат, конц-ия в %, смертность через 24 часа в % комнатных мух, гороховой тли и клещей): VI, 1, 100, 90, 90; VI, 0,1, 100, 10, 50; VII, 1, 100, 100, 42; VII, 0,1, 5,6, 0,25. Л. Вольфсон

78898 П. Окисление перекисями. **Пейн, Смит** (Oxidation with peroxides. Payne George B., Smith Curtis W.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2776304, 1.01.57

Олефиновые или диолефиновые соединения с 3—18 атомами С окисляют в полярном р-рителе или без р-рителя перекисными окислителями (H_2O_2 или надкислотами) с образованием продуктов эпоксидирования или гидрохлорирования, причем окисляемые в-ва предварительно обрабатывают при 10—50° адсорбентами (Al_2O_3 , MgO , гели SiO_2 , ZrO_2 или активированный С), пористость которых $\geq 30\%$, предпочтительно 45—70%, диаметр пор $\geq 0,030$ мм, предпочтительно 20—200 А, уд. поверхность ≥ 10 м²/г, предпочтительно 50—2000 м²/г. Такая обработка, по-видимому, приводит к удалению катионов тяжелых металлов и способствует более гладкому течению р-ции окисления. Напр., 100 ч. технич. 83%-ного алдрина (I) растворяют при 50° в 350 ч. азеотропа трет- C_4H_9OH и H_2O (88,2% спирта), р-р фильтруют и пропускают через колонку с активированным Al_2O_3 (размер зерен 20—40 меш). Затем промывают колонку азеотропом и к объединенному р-ру добавляют H_2WO_4 (4% от веса I) и при 70° вводят H_2O_2 (1,52 моля на 1 моль I). Смесь выдерживают 6 час. при 70° и кипятят 2 часа при 81°. Расход H_2O_2 1,23 моля на 1 моль I. Промыванием смеси двойным объемом 0,3%-ного р-ра K_2CO_3 осаждают продукт р-ции — дильдрил (II). Выход 96%, считая на 86%-ную конверсию I и 68% на нарасходованную H_2O_2 . Без обработки Al_2O_3 выходы соответственно 60 и 40%.

Аналогично технич. изодрил (III) переводят в андрин с выходом 80% на III в 67% на H_2O_2 . Без обработки Al_2O_3 выходы соответственно 45 и 30%. Окисление 10%-ного р-ра I в C_6H_6 45%-ной CH_3COOH (6 час., 50°) дает II, выход 100% на I, без обработки Al_2O_3 68%. Аналогично эпоксидируют технич. олеиновую к-ту и алиловый спирт. Б. Дяткин

78899 П. Способ получения эфиров тиофосфорной и фосфорной кислот. **Шрадер, Дёркен** (Verfahren zur Herstellung von Thiophosphorsäure- und Phosphorsäureestern. Schrader Gerhard, Dörken August) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 936037, 1.12.55

Эфиры тиофосфорной и фосфорной к-т получают действием взвеси металлич. Na в C_6H_6 на смесь равномолекулярных кол-в хлорагидрида соответствующей к-ты и меркаптоалканола, при ~20° или слабом нагревании; побочные р-ции (в частности, отщепление S из тиофосфатов) при этом не наблюдаются. Так, к взвеси 21 г Na в 430 мл безводн. C_6H_6 при 40—50° и перемешивании за 30 мин. по каплям добавляют смесь 150 г диэтилхлорфосфата и 93 г β -этилмеркаптоэтанола, время от времени охлаждая водой. Затем перемешивают 1 час при 50°, охлаждают до ~20°, добавляют 5 мл воды, отсасывают выпавшую соль и фракционируют фильтрат; неочищ. продукт (197 г) перегоняют в вакууме, получая 91 г О,О-диэтил-О- β -этилмеркаптоэтилтиофосфат, т. кип. 74—76°/0,02 мм. Аналогично получены (в скобках указаны т. кип. в °С/мм): О,О-диметил- (73—74/0,02), О,О-диэтил-О- β -метилмеркаптоэтилтиофосфат (74—76/0,03), О,О-диэтил-О- β -метил- (73—75/0,04), О,О-диметил-О- β -этил- (62/0,06), О,О-диметил-О- β -метилмеркаптоэтилтиофосфат (57/0,07), О,О-диэтил-О- β -н-толилмеркаптоэтилтиофосфат (116—118/0,04). Новые эфиры обладают инсектицидным действием: их 0,05%-ные водн. р-ры убивают тлю. Г. Ш.

78900 П. Борьба с вредителями с применением пестицидных соединений фосфора. **Матсон** (Pest control utilizing pesticidal compositions of phosphorus. Mattson Raymond W.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2769743, 6.11.56

Диарильные эфиры бензолфосфинистой к-ты, C_6H_5P (OAr)₂, напр. дифениловый (I), ди- n -хлорфениловый (II) и т. п., получают взаимодействием дигалогидфосфенила с фенолом. Диарильные эфиры бензолфосфоновой к-ты, C_6H_5P (O)₂, напр. дифениловый (III), ди- n -хлорфениловый (IV) и т. п., готовят р-цией тетрагалогидфосфенила с фенолом. Диарильные эфиры бензолтиофосфоновой к-ты, C_6H_5PS (OAr)₂, напр. дифениловый, ди-2,4-дихлорфениловый (V) и т. п., образуются при введении S в соответствующие эфиры бензолфосфинистой к-ты. Примеры. II (т. кип. 223,5—226°/3,1 мм) получают нагреванием при 150—160° и перемешиванием смеси 50 ч. дихлорфосфенила (VI) и 80 ч. n -хлорфенола (I) VII. Аналогично готовят ди- n -трет-амилфениловый эфир бензолфосфинистой к-ты (VIII) (т. кип. 225—228°/3,0 мм), IV (т. кип. 243—247°/3,3 мм, т. пл. 71—72°) готовят взаимодействием тетрахлорфосфенила (получен хлорированием 1611 ч. VI на холоду) с 3500 ч. VII, выход 3177 ч. Ди- n -трет-амилфениловый эфир бензолфосфоновой к-ты (т. пл. 90—91°) синтезирован аналогично. V (т. кип. 242—254°/0,7 мм) получается смешением II с С. Ди- n -трет-амилфениловый эфир бензолтиофосфоновой к-ты (IX) имеет т. кип. 280/3,2 мм. Патентуемые соединения (в конц-ии 0,25—5%) при высокой токсичности для вредителей безвредны для растений и могут применяться для борьбы с вредителями обычным способом, и в смеси с S, ДДТ, пиретринами, производными никотина и т. п. Опрыскивание апельсиновых деревьев дисперсией 0,5 л II в 100 л воды полностью уничтожает яйца *Paratetranychus citri*. 2%-ная водн. суспен-

VIII полностью уничтожает червеца *Aonidiella* на грейпфрутовых деревьях, IX в тех же условиях убивает 90% червецов. I и III имеют фунги-статич. действие на *Sclerotinia fructicola*. Дусты, содержащие II, IV и ди-*n*-хлорфениловый эфир бензол-тиофосфоновой к-ты, уничтожают 90% личинок *Cirp-ае ulipuncta*.

К. Бокарев
78901 П. S,S-1,4,5,8-тетраоксаоктагидронафтилен-бис-(O,O-диалкилдитиофосфата) и их инсектицидные смеси. Бантин (1,4,5,8-tetraoxa-octahydronaphthalenedithiol S,S-bis(O,O-dialkyl phosphorodithioates) and insecticidal compositions containing the same. Buntin George Allen). [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2749271, 5.06.56

Взаимодействием диефиров дитиофосфорной к-ты HSPS(OR)₂ (I) и дигалондзамещ. 1,4,5,8-тетраоксадека-

гидронафталина $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}-\text{CHONCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ (II), со-

провождающимся отщеплением галоидоводорода, получены S,S-1,4,5,8-тетраоксаоктагидронафтилен-бис-(O,O-диалкилдитиофосфаты) (III), у которых алкил-лизины C₁-C₄-алкил или -хлоралкил. I готовили взаимодействием алифатич. спиртов или их смесей с P₂O₅. 4 моля безводн. *n*-C₂H₅OH добавляли к суспензии 1 моля P₂S₅ в C₆H₆; к концу р-ции т-ру поднимали до 100° и после прекращения выделения H₂S, охлаждали, фильтровали и удаления р-рителя (80°/15 мм) получали пропиловый гомолог I (IV). Дигалондопро-изводные II получены галоидированием II. 35 ч. II в 160 ч. CCl₄ обрабатывали при УФ-облучении 60 ч. Cl₂ (30 ч. в 1 час.), р-ритель отгоняли в вакууме и получали 52 ч. дихлорзамещ. II (V) — вязкую желтую жидкость. Взаимодействие I со II проводили в органич. р-рителе, либо при непосредственном контакте I и II, либо применяли соли I, либо вводили в-ва, связывающие галоидоводород. К 43 ч. I (R-C₂H₅) в 120 ч. C₆H₆ при 30—40° и перемешивании добавляли 16,6 ч. C₆H₅N в 120 ч. C₆H₆, полученную соль прикапывали к 21,5 ч. V, смесь нагревали 4 часа при 80°, добавляли воду, органич. слой экстрагировали эфиром, промывали 5%-ным водн. р-ром КОН, водой, сушили Na₂SO₄, C₆H₆, эфир отгоняли в вакууме, остаток нагревали при 60°/5 мм и получали III (алкил-C₂H₅) (VI). Аналогично взаимодействием V с соответствующими алкильными производными I получены следующие III (приводятся алкилы): β-хлорэтил, пропил, изопропил, бутил. Полученные в-ва обладают пестицидным действием и применяются в качестве инсектицидов самостоятельно (в виде дисперсий в органич. р-рителях или в воде) или в смеси с другими инсектицидами. 0,05%-ная эмульсия VI уничтожала полностью тлю гороховую, двупятнистого клеща и мексиканского бобового жука, а 0,1%-ная эмульсия VI вызывала 100%-ную гибель комнатных мух.

Ю. Кругляк

78902 П. Получение трихлорметилфосфониевой кислоты. Ван-Уинкл (Preparation of trichloromethan phosphonic acid. Van Winkle John L.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2785197, 12.03.57.

Для получения CCl₃P(O)(OH)₂ · H₂O (I) (т. пл. 87°) CCl₃P(O)Cl₂ (II) гидролизуют нагреванием с 2—50 г воды при 50—200° в р-рителе с т. кип. <250° (CCl₄, C₆H₆, CHCl₃ и т. п.), после чего р-ритель отгоняют в виде азеотропной смеси с водой. Для получения CCl₃P(O)(OH)₂ (III) (т. пл. 163,2°) к водн. р-ру I, содержащему HCl (к-та), прибавляют р-ритель с т. кип. 100—210° (фенол, алифатич. к-ты ароматич. фракции нефтяных и каменноугольных масел, хлорзамещ. жирного и ароматич. рядов и т. п.), отгоняют воду и HCl (к-ту) в виде азеотропной смеси, а III отфильтровывают. Примеры. 1. К р-ру 563 г II в 3427 г CCl₄

(IV) прибавляют при перемешивании 28 г H₂O, кипятят 2,5 часа, прибавляют 1 л H₂O, отгоняют IV в течение 5 час. и кипятят для удаления HCl. Выход I колич. 2. К 67,9 кг воды прибавляют при 85—95° 47,5 кг 16%-ного р-ра II в IV со скоростью 45—56 кг/час, отгоняют IV, выдерживают смесь при 115° до завершения р-ции, охлаждают до 20° и отфильтровывают I. Из маточника после упаривания выделяют еще I. Общий выход I 42,1 кг. В маточном р-ре 4,5—6,5 кг I можно выделить после концентрирования р-ра. 3. От смеси 999 ч. C₆H₅Cl (V) и 418 ч. шлама I, полученного по предыдущему, отгоняют при перемешивании при 56—68° 100 мл смеси H₂O + HCl + V, остаток охлаждают и III отфильтровывают 4. Смесь 200 ч. I полученного по примеру (2) и 999 ч. V нагревают при 110—130° до полной отгонки смеси H₂O + HCl + V и выделяют III фильтрацией. 5. Смесь 149,5 кг II в р-ре IV и 226,5 кг воды нагревают при 104° до прекращения выделения HCl, отделяют водн. слой, содержащий I, прибавляют 126,8 кг лигроина (VI) и нагревают при т-ре кипения азеотропа; отгоняющийся VI отделяют и возвращают в процесс. После отгонки воды и HCl III выделяют фильтрацией. Выход 95%. Полученный этим методом III не разлагается при нагревании (128—131,5°) в течение 8 час. в V.

К. Швецова-Шилова

78903 П. Ангидриды бис-(хлорметаналкил)-фосфониевой кислоты. Кувейр, Дикки (Bis(chloromethane alkyl) phosphonic acid anhydrides. Coover Harry W., Jr, Dickey Joseph B.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2787629, 2.04.57

В-ва с общей ф-лой ClCH₂P(OR)(O)OP(OR)(O)O-CH₂Cl (I), где R-C₁-C₄-алкил, получают нагреванием диалкилхлорметанфосфоната с ангидридами низших алифатич. к-т при т-ре 150—180° с 0,001—5% (или без) катализатора (BF₃, HCl, HF, H₂SO₄, H₃PO₄, эфиры и ангидриды H₃BO₃, ZnCl₂, SnCl₂, AlCl₃, низшие жирные органич. к-ты, моно-, ди- и трихлоруксусная к-та и т. п.). 0,1 моля ClCH₂P(O)(OC₂H₅)₂, 0,1 моля (CH₃-CO)₂O (II) и следы BF₃ нагревали 3 часа при т-ре бани 150—160° с отгонкой 0,1 моля CH₃CO₂C₂H₅. Остаток в колбе прозрачная, вязкая жидкость с хорошими инсектицидными свойствами. Аналогично из ClCH₂P(O)(OC₂H₅)₂ и II в присутствии следов H₂SO₄ и из ClCH₂P(O)(OCH₃)₂ и (C₂H₅CO)₂O в присутствии следов B₂O₃ получены I (R-C₄H₉) и I (R-CH₃) (жидкости) с хорошими инсектицидными свойствами. I эффективны в борьбе с клещами, трипсами, комнатными мухами, тлями и другими вредителями. Рекомендован состав, содержащий 2% действующего начала, 0,2% экстракта пиретринов, 1% пиперонилбутоксид, 12,0% нефтяного дистиллята, 84,8% инертного эмульгатора. I можно применять также в виде 5—10%-ных дустов на пире-филите.

К. Швецова-Шилова

78904 П. 2-циклооктилфенилацетат. Джонс (2-cyclo-octylphenyl acetate. Jones William Owen) [The British Oxygen Co. Ltd.]. Англ. пат. 743153, 11.01.56

При нагревании циклооктена с избытком фенола в присутствии BF₃ и CH₃COOH (3 часа, 60°) и последующей обработке продукта горячей водой и р-ром NaOH получается 2-циклооктилфенол, т. пл. 118—120°/0,4 мм, *n*_D¹⁵ 1,5555; последний с (CH₃CO)₂O и C₆H₅N дает ацетат, т. пл. 112°/0,2 мм, *n*_D¹⁹ 1,5751. Соединение обладает инсектицидными свойствами.

Э. Бамдас

78905 П. Стабилизированные хлорсодержащие пестицидные препараты. Глени, Даулинг (Stabilized chlorinated pesticidal compositions. Glenn Harry D., Dowling Robert J.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2760900, 28.08.56

Для предотвращения разложения действующего начала к пестицидным препаратам, содержащим напол-

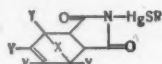
нитель (слода, пемза, диатомит, тальк, пиррофиллит, бентонит, каолин, аттапулгит и другие) и хлорсодержащий инсектицид (напр., арамит, алдрин, ГХЦГ, линдан, хлордан, дильдрин, ДДТ, смесь ДД, гептахлор, метоксиклор, Q-137, токсафен) или фунгицид (напр., ортоцид), добавляют лигносульфонаты Na и Ca (I), полученные в произ-ве целлюлозы из продуктов гидролиза гемицеллюлоз. I добавляют в кол-ве 0,5—15 ч. на 100 ч. наполнителя, кол-во пестицида составляет 1—150 ч. на 100 ч. наполнителя. Для испытания эффективности добавки I испытуемый препарат, содержащий 2—3% воды, помещают в закрытый стеклянный не пористый контейнер и нагревают при 60° до тех пор, пока не начнется разложение действующего начала. Без добавки I разложение начинается через 5—20 час. При добавке 5 ч. I 4—14 дней. Л. Вольфсон

78906 П. Улучшенные состав и способ обработки почвы (Perfectionnements à un procédé et à une composition pour le traitement du sol) [The Dow Chemical Co.]. Франц. пат. 1130728, 11.02.57

Для дезинфекции почвы, зараженной нематодами и другими почвенными вредителями, применяют 3—200 ч. 1,2-дибром-3-хлорпропана (I) на 1 млн. ч. почвы (6,8—680 кг/га). Состав вводят на глубину ≥ 5 см. I применяют в виде дустов (6—20%), р-ров (5—95%), в чистом виде или в виде водн. эмульсий при т-ре почвы $\geq 7^\circ$. К. Бокарев

78907 П. Органические тно-ртутные соединения. Клейман (Organo-thiomercuri compounds. Kleiman Morton) [Velsicol Chemical Corp.]. Пат. США 2781360, 12.02.57

Новые пестициды, в частности эффективные фунгициды, используемые сами по себе, или как активные компоненты в смеси с р-рителями, наполнителями и другими, имеют общую ф-лу (I), где R — алкил, алкил, циклоалкил, арил, аракил и гетероциклич. радикал с ≤ 22 атомами C, X-O, CH_2 или CCl_2 -группы; Y-Cl или H; причем, если Y-Cl, то X- CCl_2 , а если Y-H, то



X-O или CH_2 . I получают конденсацией малеинового ангидрида (II) с циклопентадиеном (III), гексахлорциклопентадиеном (IV) и фураном (V) при 25—85°. Р-ция экзотермична. Предпочтительнее вести р-цию в отсутствие р-рителей, но можно проводить ее и при наличии их. В качестве р-рителей рекомендуются — ксилол (VI), толуол или C_6H_6 (VII), а также любое другое инертное соединение. Вместо II можно применять малеиновую к-ту, или ее имид (VIII). Нагревание аддукта с каким-либо соединением, выделяющим NH_3 [NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (IX)], при 100—250° дает соответствующий имид, который превращают в соль имида, взаимодействием с р-ром щелочи в CH_3OH или смеси IX с диоксаном (X). Na-соль имида реагирует с тиомеркурорганич. соединением, полученным из соответствующего меркаптана и солей Hg (хлоридов, бромидов, нитратов, ацетатов). К 98 г II в 500 мл VII медленно прибавляют 66 г III, выдерживают 30 мин., отгоняют VII в вакууме, в остатке получают ангидрид бицикло-(2,2,1)-гептен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты (XI) с почти колич. выходом. Смесь 16,4 г XI и 11,4 г IX расплавляют при размешивании и после охлаждения растворяют в кипящем V. Р-р упаривают и из него выделяют кристаллы имида XI. К кипящему р-ру 16,3 г имида XI в 75 мл безводн. CH_3OH добавляют р-р 5,8 г KOH в 75 мл абс. X после охлаждения до $\sim 20^\circ$ получают К-соль N-имида XI (XII). К смеси 32,2 г этилтиомеркурацетата в 250 мл изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, нагретой почти до кипения, добавляют р-р XII, поддерживают в

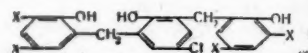
нагретом состоянии 2,5 часа, концентрируют до объема 100 мл и выливают в 300 мл холодной воды. Осадок N-(этилтиомеркур)-имида бицикло-(2,2,1)-гептен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты растворяют в 650 мл кипящего гептана и выделяют после упаривания и охлаждения до -10° . Аналогично из IV и II в VI и VII и VIII получены: ангидрид, имид, К-соль N-имида, и N-(этилтиомеркур)-имид 1,4,5,6,7,7-гексахлор-бицикло-(2,2,1)-гептен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты и имид, К-соль имида и N-(этилтиомеркур)-имид эндооксибицикло-(2,2,1)-гептен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты. Л. Вольфсон

78908 П. Процесс обработки дерева и фунгицидный состав, применяемый с этой целью (Procédé de traitement du bois et composition fongicide pour la mise en oeuvre dudit procédé) [Les Dérivés Résiniques et Terpéniques]. Франц. пат. 1130587, 7.02.57

Для борьбы с синеватостью древесины (грибок *Cerastostomella* Sacc.) применяют смеси соснового масла (СМ) с обычно применяемыми фунгицидами (полихлорфенолы и их соли, Hg-соли смоляных к-т (I), креозот (II), ZnCl_2 , NaF и т. п.). СМ усиливает действие фунгицидов и само обладает фунгистатическим действием. К смесям можно прибавлять эмульгаторы. Примеры. 1. СМ 70 ч., пентахлорфенолят Na (III) 15 ч., эмульгатор 15 ч. 2. СМ 70 ч., I 15 ч., эмульгатор 15 ч. 3. СМ 60 ч., II 20 ч., эмульгатор 20 ч. 4. СМ 60 ч., NaF 15 ч., эмульгатор 25 ч. Препарат 1 разбавляют водой до содержания III 0,75%. К. Бокарев

78909 П. Гермицидные галоидированные трифенилы. Чиддикс (Halogenated tris phenol germicidal compounds. Chiddix Max E.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2783279, 26.02.57

Соединения с общей ф-лой (I), где X=Cl или Br



и их соли с аминами или металлами, получают взаимодействием 1 моля 2,6-бис-(оксиметил)-4-хлорфенола (II) с 2 молями 2,4-дигалоидфенола в присутствии катализатора (конц. H_2SO_4 , HCl и NaOH), конденсацией 2,6-бис-(хлорметил)-4-хлорфенола с соответствующим 2,4-дигалоидфенолом в присутствии AlCl_3 или бромированием или хлорированием 4-хлор-2,6-бис-(5'-хлор-(5'-бром)-2'-оксибензил)-фенола. Соединения обладают гермицидными дезинфицирующими, фунгицидными и инсектицидными свойствами, являясь хорошими антиоксидантами, абсорберами УФ-света, диэлектриками и т. п. К смеси 200 ч. 100%-ной H_2SO_4 (III) и 300 ч. лед. CH_3COOH (IV) прибавляют при 65° 81,5 г перегнанного 2,4-дихлорфенола и затем при 60—70° 47,1 ч. II (т. пл. 160—161°). Смесь нагревают 1 час при 65—70° и получают 117 ч. 4-хлор-2,6-бис-(3',5'-дихлор-2'-оксибензил)-фенола (V), т. пл. 179—180° (толуол). Аналогично из 4 ч. III, 60 ч. IV, 25,2 ч. 2,4-дихлорфенола и 9,5 ч. II получено 31,8 ч. 4-хлор-2,6-бис-(3',5'-дихлор-2'-оксибензил)-фенола (VI), т. пл. 230—231° (C_6H_6 и водн. CH_3OH). К смеси 20,5 ч. 4-хлор-2,6-бис-(5'-хлор-2'-оксибензил)-фенола и 210 ч. III прибавляют за 1,5 часа р-р 16,0 ч. Br_2 в 52,5 ч. IV (т-р 25—30°), перемешивают 2 часа при 20°, нагревают до 80°, охлаждают до 60° и перемешивают при 60—70° 1 час. Смесь выливают в воду и получают 26,9 ч. 4-хлор-2,6-бис-(3'-бром-5'-хлор-2'-оксибензил)-фенола (VII), т. пл. 204—205° (толуол). I дают хорошо растворимые в воде соли с NaOH, KOH, NH_4OH , LiOH, а также с первичными, вторичными и третичными алкил-алканолaminaми (CH_3NH_2 , $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{NH}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{N}$). Соли I и Ca, Ba, Mg, Zn, Cu, Al и т. п. менее растворимы в воде. Определена бактерицидная и бактериостатическая активность V—VII, 4-хлор-2,6-бис-(5'-хлор-2'-окси-

бензил), — U-хлор-2,6-бис-(3',5',6'-трихлорбензил)-2,2'-метилбис-4-хлор-, 2,2'-метилбис-4,6-дихлор-, 2,2'-метилбис-3,4,6-трихлорфенола, для *Micrococcus pyogenes* var. *aureus* Bergey. Наиболее сильными бактерицидами являются V и VII; наиболее сильными бактериостатич. в-вами V—VII. К. Швецова-Шиловская 78910 П. Пестицидные составы, содержащие этиленбисдитиокарбаматы и оксиэтилцеллюлозу, и методы их приготовления. Браун, Нолан (Pesticidal ethylenebisdithiocarbamates with hydroxy ethyl cellulose compositions and methods. Brown George L., Nolan Edward A.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2778768, 22.01.57

Препараты, обладающие одновременно фунгицидным и инсектицидным действием, готовят смешением р-ра соли этиленбисдитиокарбаминной к-ты (СЭК) с концентратами эмульсий инсектицидов (ДДТ, ДДД, токсафен (I), хлордан (II), алдрин (III), дильдрин, γ-ГХЦГ, гентахлор (IV), паратион). К 17—30%-ному р-ру растворимой в воде СЭК (с щел. металлами, Mg и Ca) прибавляют 0,4—3,5%, лучше 1—2,3%, растворимой в воде или щелочи оксиэтилцеллюлозы (V) (в случае применения V, растворимой в щелочи, добавляют 0,1—2,5% (считая на СЭК) конденсированного с CH_2O нафталинсульфоната или лигнинсульфоната). Такие р-ры можно хранить или применять (в подходящем разбавлении) в качестве фунгицида. К ним можно прибавить соль тяжелого металла (растворимые в воде хлориды, бромиды, сульфаты, нитраты, ацетаты и т. п. Zn, Cd, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Bi, Pb, Hg, Al, Ba, Cu или смеси этих солей или AgNO_3) или соль тяжелых металлов и эмульгируемый концентрат инсектицида, содержащий 25—75% действующего начала и 2—10% эмульгатора, напр., 45 ч. I, 3 ч. неионного эмульгатора и 52 ч. ксилола (VI) или другого ароматич. р-рителя, или 30,2 ч. 36%-ного γ-ГХЦГ, 4 ч. эмульгатора и 65,8 ч. VI, или 25 ч. ДДД, 3 ч. эмульгатора и 72 ч. метилнафталинов, или 25 ч. метоксихлора, 5 ч. эмульгатора и 70 ч. ароматич. фракции бензина (VII), 41 ч. 60%-ного р-ра III, 4 ч. эмульгатора и 55 ч. керосина (VIII) или VIII и VI, или 32,8 ч. IV, 4 ч. эмульгатора и 63,2 ч. VII, 62 ч. II, 4 ч. эмульгатора и 34 ч. VIII, или смесь 20 ч. ДДТ, 39 ч. I, 4 ч. эмульгатора и 37 ч. VI, или 25 ч. 36%-ного γ-ГХЦГ, 15 ч. ДДТ, 4 ч. маслорастворимого эмульгатора и 56 ч. VI. Примеры. К 1000 ч. 22,5%-ного р-ра Na-СЭК, приготовленного из CS_2 , этилендиаминна и воды, р-ра NaOH, при pH 9, прибавляют р-р 5 ч. V (вязкость ~ 1000 сантипуаз в 5%-ном р-ре, содержит 1,4 оксиэтильных единиц на единицу глюкозы). К 3,78 л воды прибавляют 22 г полученного р-ра и р-р 3,4 г ZnSO_4 в миним. кол-ве воды. К этой смеси прибавляют 20 г 25%-ного концентрата эмульсий ДДТ. Смесь не дает осадка через 30 мин. В отсутствие V выделяется осадок.

К. Бокарев 78911 П. Фунгицидный и бактерицидный препарат. Хеймоне (Fungicide und baktericide Mittel. Heumons Albrecht) [Riedel-de Haen A.-G.]. Пат. ФРГ 1011219, 5.12.57

В качестве фунгицидов и бактерицидов применяют в-ва общей ф-лы (I), где R — алкил, циклоалкил или хлорарил, X — галоген, алкил или NO_2 , в форме водн.



дисперсий, р-ров в органич. р-рителях, паст или порошков. Приведены примеры получения I. Р-р 3,4 г 8-оксихинолина (II) в 80 мл спирта прибавляют к теплему р-ру 8,5 г $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{HgOSOCN}_3$ в 100 мл спирта и получают 8-(4'-хлорфенилмеркурокси)-хинолина, т. пл. 185—188°; аналогично из цетил- и циклогексил-

меркуроксидов получают 8-(цетилмеркурокси)-хинолин, т. пл. 50—52°, и 8-(циклогексилмеркурокси)-хинолин, выход 81%, т. пл. 117—119°.

А. Грапов 78912 П. Фунгицидное средство. Вулф, Клоссон, Лиджett (Fungicide Mittel. Wolf Calvin Newton, Closson Rex DeWayne, Ligett Waldo Buford) [Ethyl Corp.]. Пат. ФРГ 1011662, 12.12.57

Для борьбы с грибами применяют N-арил-α,α'-дихлорсукцинимиды (I), где арил — фенил, нафтил, фенантрил, антрацил, аценафтил, хризил, пирил, хинолил, флуоренил, инденил, карбазил, нафтацил, феноказил, фенотиазил, ксантил, феназил и акридил; ядро может содержать в качестве заместителей CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $\text{iso-C}_3\text{H}_7$, C_6H_{13} , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, циклогексил, фитил, C_3H_5 , бутенил; циклогексенил, бензил, фенил, F, Cl, Br, J, NO, NO_2 , NH_2 , OH, SO_3H , COOH, ацил, остатки гидроксиламина или гидразина, а также карбалкокси или ароилы. Для защиты растений (кукуруза, соя, томаты (T), огурцы, хлопчатник) и пористых материалов (сукно, фетр, войлок, фибр) применяют дисперсии I. Диспергаторами служат соли алкил- и алкиларилсульфонатов (дюпон 189 и накконал-NR), алкиларилсульфаты (Dreft), алкиламидсульфонаты (игепон-T), алкиларилполиэфирспирты (третон X-100), эфиры жирных к-т и многоатомных спиртов (Span), продукты присоединения многоатомных меркаптанов к окиси этилена (Sharples Non-Ionic-218). При обработке гладких поверхностей (бетон, деревянные поверхности, кожа и другие волокнистые материалы) применяют р-р I в органич. р-рителях (C_6H_6 , ксилол, толуол, циклогексан, ацетон, метилэтилкетон, циклогексанон, CCl_4 , трихлор- и перхлорэтилен; этил-, бутил- и амил-ацетат; этиловый, изопропиловый и аллиловый спирты, керосин, карбитол, целозоль). Семена перед посевом обрабатывают дустами I с наполнителями (тальк, глина, фуллерова и лиффузорная земля, пиррофилит, бентонит). При обработке различных материалов препараты применяют в конц-ии 50 г/л, при обработке растений 0,1—10 г/л. При опрыскивании T суспензиями I получены следующие результаты (данно N-арил, % подавления ранней ржавчины при конц-ии I соответственно 400, 80 и 16 мг/л, конц-ия при которой происходит 95%-ное угнетение спор; % подавления для поздней ржавчины T при конц-ии I соответственно 2000, 400 и 80 мг/л; конц-ия I при 95%-ном угнетении спор грибов в мг/л): N-фенил, 100, 92, —, 110, 100, 100, 99, 1000; N-(n-хлорфенил), 100, 99, 47, 50, 99, 99, 99, 50; N-(2,5-дихлорфенил), 96, 49, 46, —, 100, 100, 46, —; N-(n-дифенил), 99, —, —, 79, —, —, —; N-(n-толил), 77, —, —, —, 100, 99, 79, 200.

И. Мильштейн

78913 П. N-(4-оксифенил)-3-фенилсалициламид. Сахун, Фост, Джулс (N-(4-hydroxyphenyl)-3-phenyl-salicylamide. Sahyun Melville, Faust John A., Jules Leonard H.) [Cutter Lab., Inc.]. Пат. США 2773096, 4.12.56

N-(4-оксифенил)-3-фенилсалициламид (I) получают нагреванием фенолового эфира 3-фенилсалициловой к-ты (II) с n-аминофенолом (III) при 50—250° (лучше при 180—220°). Смесь 0,6 моля 3-фенилсалициловой к-ты, 0,6 моля фенола и 0,2 моля POCl_3 нагревают 1,5 часа при 110—120°, смесь выливают в 500 мл воды, получают II с выходом 60%, т. пл. 95—96° (из $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$). Смесь 0,6 моля II и 0,8 моля III нагревают 5 час. при 200—210°. Избыток III отгоняют в вакууме, остаток растворяют в смеси 600 мл $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и 300 мл ацетона и подкисляют 100 мл 10%-ной HCl (к-та). После обработки углем и двукратной перекристаллизации получают I с выходом 68%, т. пл. 183—184° (из $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ 5:2). I обладает фунгицидной и аналгетич. активностью, является депрессором централь-

ной нервной системы и может использоваться как промежуточный продукт при синтезе сложных органич. молекул.

А. Грапов
78914 П. 3,5-диизопропилсалициламид. Сахун, Фост (3,5-diisopropylsalicylamide. Sahyun Melville, Faust John A.) [Sahyun Labs]. Пат. США 2769837, 6.11.56

Обладающий фунгицидным действием 3,5-диизопропилсалициламид (I) получают аммонолизом метилового эфира 3,5-диизопропилсалициловой к-ты (II). Напр., смесь 22,8 г II и 200 мл CH_3OH помещают в толстостенную склянку, насыщают NH_3 и оставляют на 6 суток при $\sim 20^\circ$. CH_3OH и избыток NH_3 отгоняют; к полученному твердому продукту прибавляют 25 мл изопропанола, р-р осветляют активированным С, добавляют 50 мл воды и выделяют 16,2 г I, т. пл. 116—117°. В агаровой среде Саворо I препятствует росту *Trichophyton Mentogrophytes* при разведении 1:128 000 — 1:256 000.

Э. Тукачинская
78915 П. Препараты, содержащие производные винилбензола, и метод обработки ими почвы. Харди (Vinyl benzene compound composition and method for the treatment of soil. Hardy John L.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2769745, 6.11.56

Для борьбы с нематодами и грибами, поражающими корни растений, применяют о-, п- и м-изомеры дивинилбензола (I), этилдивинилбензола (II) или их смеси. Эти в-ва (в виде различных твердых и жидких составов) вносят в почву на глубину ≥ 5 см при норме расхода в 14,4—240 кг/га. Для применения путем опрыскивания почвы рекомендуются: а) р-р в CH_2Cl_2 , содержащий 26 г/л смеси I и II (50:50 или 75:25); б) ацетоновый р-р м-I (85 г/л); в) р-р (85 г/л); смеси I и II (1:1) в нефтяной фракции с т. кип. 88—133°; г) 20%-ный (по объему) р-р м-II в нефтяной фракции с т. кип. 162—204°. Смесь 50 вес. ч. м-II, 45 вес. ч. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и 5 вес. ч. поверхностноактивного в-ва (тритон X-155) или р-р (а) (95 вес. ч.) с добавкой 10 вес. ч. тритон-X-155 эмульгируют в воде и поливают обрабатываемую почву. При высевании огурцов в почву, зараженную *Pythium debaryanum* и *Rhizoctonia solani*, обработанную р-ром (б) (48 кг/га на глубину 7,5 см), ни одно растение не пострадало от грибов; при применении р-ра (а) (120 кг/га) 90% растений не поражались грибом; в то же время на необработанной почве было только 20% здоровых растений.

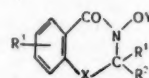
Г. Швиндлерман
78916 П. Метод стабилизации хлористого лаурилпиридиния. Руссо (Method of stabilizing lauryl pyridinium hydrochloride. Russo Frank X.) [Vitogen Products, Inc.]. Пат. США 2776291, 1.01.57

Технический хлористый лаурилпиридиний (I), содержащий 10—11% примесей (лауриловый спирт, гидрохлорид пиридина, хлористый лаурил и лауриновую к-ту) очищают обработкой водорастворимым белком (ВБ) мол. в. ≥ 30 000—200 000, лучше 120 000—150 000. В результате обработки получают чистый стабилизированный I. Можно применять ВБ, содержащие > 14 аминокислот (глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин, пролин, фенилаланин, тирозин, аспарагиновая, глутаминовая, оксиглутаминовая к-ты, серин, оксипролин и метионин) или имеющие мол. в. 150 000. Источники таких ВБ: белки сои, крови и т. д. Технич. I содержит 10—11% примесей, имеет среднюю ф-лу $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{N}(\text{C}_{12,6}\text{H}_{25,2})\text{Cl}$, т. пл. 45°, уд. вес при 25° 0,99, т-ру вспышки 165°, т-ру загорания 175°, он хорошо растворим при 25° в ацетоне (II) и диэтиловом эфире (III) (р-р мутный), растворим в C_6H_6 , бутилпропионате, CCl_4 , в воде растворяется 25 г I в 100 г воды, поверхностное натяжение при 29° 0,1%-ного р-ра 45 дин/см и 0,05%-ного р-ра 35 дин/см. Чистый I имеет ф-лу $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{Cl}$, содержит % примесей, имеет т. кип. 160°, уд. в. 0,982 при 25°, при 25° растворим в II, III,

спирте, изопропиловом спирте, двухатомных спиртах, смешивается с C_6H_6 , маслами жирного ряда, вазелином, минер. маслом, скипидаром и водой. 2%-ный вод. р-р I имеет нейтр. р-цию. I совместим с неионными детергентами ($\text{pH} \leq 9$), амфотерными белковыми комплексными детергентами ($\text{pH} \sim 7,5$) NaHCO_3 , CaCO_3 , H_3BO_3 , 2%-ным Na_2PO_4 , 10%-ным триполифосфатом Na , 2%-ным NaNO_3 , 2%-ным метасиликатом Na , 2%-ным сесквисиликатом Na , H_3PO_4 и основными красителями и несовместим с анионными мылами и синтетич. детергентами, анионными смачивателями, гексаметафосфатом Na , тетрафосфатом Na , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, детергентами типа Pluronic и анионными красителями. В отличие от технич. препарата чистый I обладает бактериологич. стойкостью и активен как гермицид и дезинфектант. При описанном способе очистки фенольный коэф. I почти не уменьшается. Напр., на поверхности перемешиваемого 25%-ного р-ра 1000 ч. I разбавляют 25 ч. 30%-ного р-ра плазмы или белков крови или белков из соевых бобов. При этом происходит энергичная р-ция и осаждаются тяжелые хлопья. Через каждые 10 мин. прибавляют еще по 25 ч. р-ра белков, пока не добавят в общей сложности 200—300 ч. белка. Р-р становится прозрачным и не мутится при дальнейшем прибавлении белка. Смеси дают отстоять 48 час. и р-р чистого I декантируют.

К. Бонарер
78917 П. Некоторые дигидробензоксазины и дигидробензотиазины и их получение. Райт (Certain dihydro-benzoxazine-ones and dihydro benzothiazine-ones and process. Wright William B., Jr.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2776281, 1.01.57

Фунгицидные и бактерицидные 3-окси- и 3-алкокси-2,3-дигидро-1,3-бензоксазины-4 и 2,3-дигидро-1,3-бензотиазины-4 общей ф-лы (I), где X = O или S, Y = H,



или низший алкил, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 =$ алкил, аралкил или арил, R^1 вместе с R^2 может образовывать карбоциклич. кольцо, $\text{R}^3 = \text{H}$, OH или галогид, получают взаимодействием ароматич. гидроксамовой к-ты (напр., салицил-(II), 2-меркаптобензгидроксамовой к-ты и их производных) с альдегидом или циклич. кетоном (напр., циклогексаном (III), циклопентаном, α -хлорбензальдегидом, α -метилциклогексаном, изомасляным альдегидом, бензальдегидом, α -хлор-, 3,4-дихлор-, метил-, ацетамидо-, α -метокси-, α -диметиламинобензальдегидом, пипероналом, пропионовым, масляным и ацетальдегидом, гептиловым альдегидом, циклогексилкарбонильальдегидом и т. д.) в присутствии сильной к-ты как катализатора (H_2SO_4 , HCl , HBr , H_3PO_4 и т. д.) при 50—100° в присутствии избытка альдегида или кетона как р-рителя или в инертных р-рителях. Р-ция заканчивается в течение от 30 мин. до 24 час. Воду, образующуюся при р-ции, отгоняют азеотропически с парами р-рителя. I активны против патогенных грибов человека и растений и против грамположительных и грамотрицательных бактерий и могут быть применены в виде жидких препаратов или дустов. Напр., 3-окси-спиро-2,3-дигидро-1,3-бензоксазидон-4-циклогексан-2,1' (IV) получают 5-час. нагреванием при т-ре кипения смеси 24 ч. II, 17,2 ч. III, 350 ч. CHCl_3 и 2,75 г H_2SO_4 . Выход 74%, т. пл. 170—172°. Аналогично получены (в скобках указаны т. пл. в °C): 3-окси-4-метил- (165—166), 3-окси- (185—187), 3,6-диоксид- (203—204), 3-окси-3'-метил- (146—147), 6-бром-3-окси-спиро-2,3-дигидро-1,3-бензоксазидон-4-циклогексан-2,1' (174,5—176), 3-окси-2-о-оксифенил- (148—149), 6-бром-3-окси-2-ф

спиртах,
вазели-
ный води-
нонными
ми ном-
ми, CaSO_4
затом №
2%-ыми
сителями
етич. де-
метафос-
ргентами
отлично
териоло-
езинфен-
нольный
оверхне-
разбрыз-
ов крови
исходит
ица. Че-
ра ба-
—300 ч.
тис пра-
отстоят
Бокарев
и дици-
(Certain
thiazine-
B, Jr)
2776281,
алкокс-
1,3-бена-
Y = N

кил или
опикт.
имодей-
., сали-
их про-
(напр,
порбена-
асляным
ор, ме-
назальде-
и аде-
силкарб-
ой к-ты
д.) при
кетона
закан-
у, обра-
ки с па-
ых гри-
тельные
приме-
Напр,
иклогек-
ри т-ре
н, 2,75 ч
по полу-
4-метил-
3—204),
о-2,3-ди-
5—176),
си-2-фе

дигидро-(132—133), 2-п-хлорфенил-3-окси-(149—150), 3-окси-2-фенил-(V) (146—148), 3-окси-2-изопропил-2,3-дигидро-1,3-бензоксазинон-4 (114—115'), 3-окси-спиро-2,3-дигидро-1,3-бензоксазинон-4-циклопентан-2,1' (107—108), 3-окси-спиро-2,3-дигидро-1,3-бензотиазинон-4-циклогексан-2,1' (133—134), 3,6-диокси-(187—188), 6-бром-3-окси-спиро-2,3-дигидро-1,3-бензоксазинон-4-циклопентан-2,1' (156—157'), 3-окси-спиро-2,3-дигидро-1,3-бензоксазинон-4-циклопентан-2,1' (118—120). 3-метокси-2-фенил-2,3-дигидро-1,3-бензоксазинон-4 (130—131) получают метилированием VI диметилсульфатом. 3-метокси-спиро-2,3-дигидро-1,3-бензоксазинон-4 циклогексан-2,1' (97—98) синтезируют аналогично из IV и 3-этокси-2-фенил-2,3-дигидро-1,3-бензоксазинон-4 из V и диэтилсульфата.

К. Бокарев

28918 II. Пара-галогенирование фенолов. Салливан (Para-halogenation of phenols. Sullivan James D.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2777002, 8.01.57. Фенолы общей ф-лы $o\text{-YC}_6\text{H}_4\text{OH}$, где Y = H или группы, ориентирующие в орто- и пара-положения при обработке галогидным сульфурилем (SO_2F_2 , SO_2Cl_2 , SO_2Br_2 , SO_2I_2) в присутствии галогидных металлов, применяемых при р-ции Фриделя — Крафтса (соли Al, Fe, Sn, Zn и Ti) с галогидводородными к-тами при т-рах 0—75° (лучше 5—35°), превращаются с высокими выходами в соответствующие *п*-галогидфенолы. При р-ции на 1 моль замещ. фенола берут 1,1 моля галогидного сульфурила и 0,5—2% (считая на фенол) галогидного металла. В качестве исходного фенола можно применять пирокатехин (I), *о*-крезол (II), *о*-циклогексилфенол (III), *о*-фенилфенол (IV), *о*-бензилфенол (V), *о*,*о*'-этилендифенол (VI), 2,2-бис-оксифениловый эфир (VII) *о*-N-метиламинофенол (VIII), *о*-диэтиламинофенол (IX), *о*-диметиламиноэтоксифенол (X), гваякол (XI), *о*-метилмеркаптофенол (XII) и т. п. Примеры. Смесь 216 ч. II и 2,2 ч. FeCl_3 охлаждают до 15° и охлаждение прекращают. Затем к перемешиваемой смеси прибавляют 297 ч. SO_2Cl_2 со скоростью 5 ч. в 1 мин. Когда т-ра поднимается до 30° смесь охлаждают до т-ры 35—40°, пока не закончится выделение SO_2 (~ 17 час.). Газы удаляют в вакууме (~ 50 мм), перегоняют фракцию 125—200°/40 мм и получают 270 ч. продукта (т. пл. 39,6°), который по данным ИК-спектрометрии, анализа содержит 86% 4-хлор-2-метилфенола (XIII), 8% 6-хлор-2-метилфенола, 0,5% 4,6-дихлор-2-метилфенола и ~ 6% II. Выход XIII 80%. В отсутствие FeCl_3 выход XIII снижается до 67%. Если хлорирование II ведут 11 час. при 20° с последующим 90-мин. нагреванием до 55°, то смесь, полученная конденсацией продукта хлорирования с ClCH_2COOH , содержит 91,0% 2-метил-4-хлорфеноксиукусной к-ты (XIV), 3,0% 2-метилфеноксиукусной к-ты (XV), 2,4% непрореагировавших крезолов и, по-видимому, 3,6% 2-метил-6-хлорфеноксиукусной к-ты (XVI). В случае применения при конденсации продукта, полученного хлорированием при 10°, смесь к-т содержит 93,5% XIV, 1,3% XV, 2,6% непрореагировавших крезолов и по-видимому, 2,6% XVI. Если SO_2Cl_2 прибавляют сразу и т-ру 20° поддерживают 8 час., а затем повышают т-ру (на 5° в каждые 2 часа) до 55°, то получают при конденсации с ClCH_2COOH смесь к-т, содержащую 95% XIV, 0,9% XV, 1,3% крезолов и, по-видимому, 4,1% XVI. Применение продуктов хлорирования с AlCl_3 дает меньшие выходы XIV. При хлорировании SO_2Cl_2 в присутствии FeCl_3 I дает *п*-хлорпирокатехин, XI — 4-хлор-2-метоксифенол, *о*-циклогексилоксифенол — 4-хлорциклогексилоксифенол, III — 4-хлор-2-циклогексифенол, *о*-аминофенол — 4-хлор-2-аминофенол, VIII — 4-хлор-2-метиламинофенол, XI — 4-хлор-2-диэтиламинофенол, X — 4-хлор-2-диметиламиноэтоксифенол, VII — *о*,*о*'-диоксидил-хлорфенол, VI — *о*,*о*'-этилен-ди-*п*-хлорфенол, XII — 4-хлор-2-метилмеркаптофенол. В случае, если V со-

держит бензольное кольцо (IV, V и т. п.), это кольцо также хлорируется.

К. Бокарев

78919 П. Гербицидный состав, содержащий карбамилпсевдомочевину, и применение его для уничтожения сорняков. Снайдер (Carbamyl pseudourea herbicidal composition and a method for killing weeds therewith. Snyder Jack A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2780535. 5.02.57

Активные в качестве гербицидов карбамилпсевдомочевины (КПМ) общих ф-л $R^1R^2NC = XNR^3C(X_1R) = NR^4$ и $R^1R^2NC = XN = C(X_1R)NR^3R^4$, где X и $X_1 = O, S, R$ — органич. радикал, предпочтительнее низший алкил или алкенил, R^1, R^2, R^3 и $R^4 = H$ или органич. радикал — насыщ. и ненасыщ. алифатич. радикалы, алициклич. и ароматич. радикалы, их галоид-, нитро-, окси-, низшие алкокси-, низшие алкилмеркапто- и т. п. производные (для R^3 и R^4 предпочтительны низшие алкилы, алкенилы, фенил и замещ. фенил; для R^2 предпочтителен H , для R^1 — фенил или замещ. фенилы, типа моно- и полихлорфенолов, толил, низшие алкоксифенилы, ксилилы, хлортолилы, нитрофенилы, N,N -дизамещ. аминифенилы, низшие алкилмеркаптофенилы, алкилсульфонилфенилы, цианфенилы и т. п.), получают по методике, описанной ранее (Curd F. H. S., Davey D. G., Richardson D. N., J. Chem. Soc., 1949, 1732) р-цией псевдомочевины (ПМ) с галоидангидридом органич. карбаминовой к-ты в присутствии $NaOH$, $(C_2H_5)_3N$, C_5H_5N или избытка ПМ. В случае, если $R^2 = H$, то КПМ готовят р-цией органич. изоцианата или изотиоцианата с ПМ; напр., 1- n -хлоркарбамил-2-метилпсевдомочевину (I) (т. п. 116—118°) получают взаимодействием 3,72 ч. гидрохлорида 2-метилпсевдомочевины, 25 ч. 10%-ного $NaOH$ и 5,5 ч. n -хлорфенил-изоцианата при 5—10°. Гербицидные препараты КПМ готовят обычными способами, можно прибавлять удобрения, другие гербициды, инсектициды и фунгициды. I эффективен против широколиственных сорняков и трав: 1%-ный р-р I через 19 дней после обработки уничтожает гумай и томаты. К. Бокарева

К. Бокарев

78920 П. Гербицидный состав, содержащий ацилсес-
домочевину, и метод уничтожения сорняков с по-
мощью этого состава. Снайдер (Acyl pseudourea
herbicide composition and a method for killing weeds
therewith. Snyder Jack A.) [E. I. du Pont de Ne-
mours and Co.]. Пат. США 2779669. 29.01.57

Для борьбы с сорняками активны ацилпсевдомочевин (АПМ) общих ф-л $R^1CONRC(XR) = NR^3$ и $R^1CON = C(XR)NR^2R^3$, где $X = O$ или S , R — органич. радикал, лучше алкил или алкенил (радикал может быть замещен Cl или другими галоидами, нитро-, окси-, метокси-, метилмеркапто- и подобными группами), R^1 , R^2 и $R^3 = H$ или органич. радикалы, в качестве R^1 предпочтительны арил и замещ. арил, лучше фенил или замещ. фенил (*n*-хлорфенил, 3,4-дихлорфенил и другие моно- и полигалоидированные фенилы, нитрофенил, аминифенил, метоксифенил, толил, ксиллил, хлортолил, метилмеркаптофенил, метилсульфонилфенил, и подобные замещ. фенилы), R^2 и $R^3 = H$ или низшие (≤ 6 атомов C) алкилы и алкенилы, которые могут быть замещены различными заместителями (галоидами, нитро-, окси-, метокси-, метилперкапто- и аналогичные группы). АПМ можно получить по р-ции Шоттен — Баумана по методике, описанной ранее (McKee R. H., Amer. Chem. J., 1901, 26, 209), напр., 3-(3',4'-дихлорбензоил)-2-метилпсевдомочевину готовят взаимодействием хлористого 3,4-дихлорбензоила с метилпсевдомочевинной в водно-щел. среде при низкой т-ре. При повышенных т-рах в этом случае получаются продукты, замещенные в положении 1. АПМ применяют в виде твердых или жидких препаратов, содержащих 0,5—85%

действующего начала; можно прибавлять эмульгаторы, удобрения и другие пестициды. Примеры различных гербицидных препаратов, содержащих АПМ: 1%-ный р-р 3-(*n*-хлорбензоил)-2-метилпсевдомочевины (т. пл. 80—86°) (уничтожает томатные растения и сильно повреждает гумай); 20%-ный тальковый dust 3-*n*-хлорбензоил-1,2,3-триметилпсевдомочевины; смачивающийся порошок, содержащий (в %): 3-*n*-хлорбензоил-3-*n*-хлорфенил-2-метилпсевдомочевина 75, фуллеровая земля (ФЗ) 23,75, 50%-ный лаурилсульфат Na 1 и метилцеллюлоза (вязкость 15 *спуаз*) 0,25; порошок, диспергируемый в масле и воде, содержащий (в %): 3-ацетил-2-метилпсевдомочевина 70, алкиларильный эфир полигликола 4 и ФЗ 26; концентрат эмульсий, содержащий (в %): 1-*n*-хлорфенил-3-формил-2-метилпсевдомочевина 25, сульфат высшего жирного спирта 2, гулак (лигнинсульфонат Na) 3 и керосин 70; гранулированный состав, содержащий (в %): 3-бензоил-2-метилпсевдомочевина 10, гулак 3, углеводородное масло 1, декстрин 20 и ФЗ 66. К. Бокарев

См. также: Инсектициды: произ-во 78606, 78629, 78645; анализ 77379, 77380, 79329; предохранение тканей 80006; токсикология 78177; 31655Бх, 31645Бх. Бактерициды и фунгициды: произ-во 78604, 78630; анализ 78183; 30130Бх; предохранение: древесины 79149; волокнистых материалов 80007. Регуляторы роста: выделение из растений 30696Бх, 30743Бх; действие на растения 30731—30733Бх, 30740Бх, 30742Бх, 30744—30748Бх; действие на фотосинтез 30627Бх; токсикология 31627Бх, 31633Бх, 31634Бх

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор В. Н. Белов

78921. Исследование плодов можжевельника и полученного из них эфирного масла. Стайков, Панайотов, Борисов (Исследования върху плодоте на хвойната и полученото от тях етерично масло. Стайков В., Панайотов Ив., Борисов Г.), Изв Ин-та растениевъдство. Бълг. АН, 1958, кн. 5, 339—347 (болг.; рез. русск., англ.)

Выделено и изучено эфирное масло (М) из плодов можжевельника (П) (*Juniperus communis* L.). Размолотые П подвергают перегонке с паром, водн. перегонке с паром давл. 3,5 атм и перегонке с паром давл. 3,5 атм. Лучшие результаты получены при водно-паровой перегонке. Приведены характеристики М из П урожая 1954—1955 гг. и М из югославских и венгерских П. Найдено, что М из болгарских П не отличаются по качеству от других М. Из М выделены α -пинен, β -пинен, *d*-лимонен и неидентифицированный терпен (предположительно, сабинен). Остаток после отгонки М из П содержит (в %) 42,8 воды, 3,00 золы, 9,02 протеинов, 6,25 жира, из которых 20% не омыляется, и значительное кол-во углеводов. Описано сбраживание и выделение спирта из остатка. Полученный спирт имеет сильный «можжевеловый» вкус. Остаток можно использовать в качестве хорошего корма для крупного рогатого скота. М. Каплун

78922. К изучению эфирного масла кожуры апельсинов. Бенк (Zur Kenntnis der Orangenschalenöle. Benk E.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, 84, № 12, 367—368 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Исследовано 12 образцов масла (М), полученных из кожуры апельсинов прессованием или экстракцией легколетучими р-рителями. М содержит 0,96—7,76% нелетучих в-в, и наряду с жирными и воскообразными

ми в-вами (число омыления 89,8—114,8) в нем имеются соединения, подобные фосфатам. Установлено, что исследуемые образцы отличаются от двух образцов М американского происхождения по уд. весу, коэф. рефракции и содержанию нелетучей части. Большое содержание нелетучей части в американских образцах (16,46—21,67%) объясняется добавлением твердой части, выделенной при очистке М, получаемого прессованием.

78923. Об ациклических монотерпеновых углеводородах. Тейбл (Über acyclische monoterpenoide Kohlenwasserstoffe. Teuber P. B. Wolfgang), Parfüm. und Kosmetik, 1958, 39, № 5, 272, 275—277 (нем.)

Обзор методов получения и различных хим. превращений ациклич. монотерпеновых углеводородов: мипрена, оцимена и алло-оцимена. Библ. 33 назв. С. Корро

78924. β - и γ -Этиленовые спирты. Норман (Alcools β et γ éthyliques. Normant Henri), France et parfums, 1957, 1, № 1, 29—31, 34 (франц.; рез. англ., исп., порт.)

Обзор работ 1956—1957 гг. в области синтеза аллименению Mg-органич. соединений для синтеза β - и γ -непредельных спиртов и других соединений, нашедших применение как душистые в-ва (линалоол, периллол, метиллиналоол и др.). Б. Смольянинов

78925. Прогресс в парфюмерных материалах. И. Бедукян (Progress in perfumery materials. I. Bedoukian Paul Z.), Amer. Perfumer and Arom., 1958, 71, № 4, 42—46 (англ.)

Обзор работ в 1956—1957 гг. в области синтеза аллифатич. терпенов, иононов и мускусных в-в, природы запаха и обоняния, аналитич. методов, применяемых в парфюмерной пром-сти. Библ. 88 назв. И. Вольфензон

78926. Успехи парфюмерной промышленности Китая. Чжан Цзянь-си (Recenti progressi della Cina nell'industria della profumeria. Chang Chiang-Hsi), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., zaponi, 1958, 40, № 3, 115—120 (итал.)

См. РЖХим, 1958, 55026.

78927. Проблема фиксации. Замечания относительно отдушивания пластмассы. Бассири (The problem of fixation. Some Remarks Concerning the perfuming of plastics. Bassiri T.), Amer. Perfumer and Arom., 1958, 71, № 2, 38—41 (англ.)

Под фиксацией в парфюмерии понимают задержание запаха летучих в-в на длительное время. Указано, что фиксирующая способность в-ва связана с его тройч. кипения. Фиксирующие агенты — в-ва с высоким мол. весом. Первоклассная парфюмерия не содержит фиксирующих агентов, ее сила в остаточном запахе. Введение душистых в-в в полиэтилен позволяет в течение длительного времени сохранять их запах. Т. Рудольф

78928. Мускус и одеколон. Шварц (Moschus und Kölnisch Wasser. Schwarz Hans), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, 84, № 7, 181 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены рецептуры одеколонов с добавками натурального и искусств. мускуса. Е. Шепеленкова

78929. Фантазийная парфюмерия. Нейман (Das erotische Parfum. Neumann Gregor), Kosmetik-Parfum-Drogen Rundschau, 1957, 4, № 3-4, 36—37 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны состав и применение в парфюмерии масел жасмина и tuberозы. Указан состав искусств. масла жасмина и tuberозы. Приведена рецептура духов типа французских. А. Войцеховская

78930. Применение новых душистых веществ в производстве мыла. Коста (Die Verwendung neuer Riechstoffe in der Seifenindustrie. Costa Robert), Riechstoffe und Aromen, 1958, 8, № 6, 177—178 (нем.)

Даны перечень и характеристика душистых в-в, применяемых в произ-ве мыла.

С. Кора
78931. Производные ланолина. Швейсхеймер (Lanolin derivatives. Schweisheimer W.), Pharmaceutist, 1958, 4, № 1, 7—9 (англ.)

Отмечено, что 50% косметич. изделий содержит ланолин или его производные, которые применяют после дезодорирующих кремов, в очищающих кремах, пресованных пудрах, губных помадах, в маслах для лица; в средствах для волос, в мылах и др. Приведены хим. состав ланолина и торговые названия его производных.

И. Вольфензон

78932. Парафин для косметических изделий. Аренд (Cosmetics paraffin wax for cosmetic purposes. Arend A. G.), Parfum. and Essent. Oil Rec., 1958, 49, № 6, 306—308 (англ.)

Отмечается, что парафин (мягкий и твердый) применяется в большом кол-ве для произ-ва губных помад, театральных гримов, полировальных составов для ногтей. Неочищ. парафин перед применением для косметич. целей требует дополнительной рафинации и обезвреживания (технология указанных операций, а также методы определения плавления и затвердевания, цвета и содержания влаги кратко описаны). Присутствие церезина определяют растворением 1 г парафина в 100 мл CS₂ и 1 мл этого р-ра добавляют к 10 мл смеси спирт-эфир. Хлопьевидный осадок, появляющийся после нагревания и охлаждения р-ра, указывает на присутствие церезина.

И. Вольфензон

78933. Консервация немоногенных эмульгаторов. II. Де-Наварре, Бейли (The interference of nonionic emulsifiers with preservatives. II. De Navarre M. G., Bailey Harold E.), J. Soc. Cosmetis Chemists, 1956, 7, № 5, 427—433 (англ.)

Найдено, что бензойная и сорбиновая к-ты в кол-ве до 2% не предохраняют немоногенные эмульгаторы от образования плесени в присутствии микробов *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus niger*, *Rhizopus nigricans*, *Monilia albicans*, *Alternaria solani*, *Oidium lactis* и *Mucor racemosa*. (рН среды 5,6). Метиловый эфир α -оксибензойной к-ты активен в некоторых случаях. Образование жирорастворимого катионанионного комплекса эмульгатора и консерванта мешает действию последнего.

И. Вольфензон

78934. Кольд-кремы. Рено (Les cold creams. Renaud R.), Parfum., cosmét., savons, 1958, 1, № 1, 21—23 (франц.)

Кольд-кремы (К) представляют собой эмульсии типа вода в масле, обладают мягкой консистенцией и содержат в основном воски и масла, к которым добавляют спермацет, дистилляционные воды, получаемые при извлечении эфирных масел перегонкой с паром, порошки и некоторые соли. Приведены рецептуры, по которым приготавливают К в различных странах, а также способы их получения. Указано, что твердость К зависит от кол-ва и качества пчелиного воска, спермацета, церезина и других воскообразных продуктов, при содержании их < 15% К слишком мягок. При содержании масла > 70% К может быть нестойким. Ланолин вводят в небольших кол-вах, так как он вызывает пожелтение К. Большое содержание воды может вызвать обращение эмульсии.

Е. Шевлягина

78935. Практические указания к применению поверхностноактивных веществ в косметике. Бергвейн (Praktische Hinweise zur Verwendung oberflächenaktiver Stoffe in der Kosmetik. Bergwein K.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1958, 60, № 1, 47—48 (нем.)

Р-ры щел. солей сульфированных жирных спиртов (I) применяют в качестве хороших моющих средств для волос. I хорошо пенятся в жесткой воде, обладают нейтр. р-цией и безвредны для волос и кожи, устойчивы по отношению к щелочам и к-там. Волосы

после мытья I приобретают мягкость и естественный блеск. В состав жидких шампуней входят I с содержанием 10—25% активного начала, вода и сгустители (NH₄Cl, р-ры альгината Na, алкилоламыды или эфиры полиэтиленгликоля и жирных к-т). Жидкий прозрачный шампунь состоит (в г) из: 240 триэтанолламинаурилсульфата (II), 40 пропиленгликоля (III), 20 моноэтанолламида олеиновой к-ты и 700 воды. Приведены рецепты других жидких шампуней и шампуня в виде эмульсии на основе II, а также шампуня в виде крема на основе Na-соли лаурилсульфата (IV). Поверхностноактивные в-ва применяют также для изготовления устойчивых тонких и мягких эмульсий и лосьонов. Эмульсионный крем состоит (в г) из: 125 сульфированной смеси цетилового и стеарилового спиртов, 10 изопропилового эфира миристиновой к-ты, 100 виноградного масла, 40 III, 5 цетилового спирта, 10 бактерицида M/1 и 710 воды. Очищающий лосьон: 200 95%-ного спирта, 1 чистого ментола, 1 камфоры, 20 IV, 50 глицерина, 10 В-экстрапона и 718 воды. Приведены составы лосьона для волос, крема для завивки, ксенологического крема, крема для удаления волос и высущивающегося очищающего крема. К нагретому до 75° стеариловому спирту (200 г) прибавляют 125 г силиконового масла DC 200 (вязкость 5 сст) и 125 г силиконового масла DC 200 (1000 сст), смесь нагревают до 75° и прибавляют к ней нагретую до 75° смесь 28 г полиэтиленгликоль-400-лаурата, 71 г полиэтиленгликоль-600-лаурата, 10 г IV, 436 г воды, 2,5 г нипагина M и 1,5 г нипагина P. Массу охлаждают при перемешивании до ~20° и получают гидрофильную силиконовую мазь. Приведен также состав крема-шампуня для сухих волос.

М. Каплун

78936. Применение азота в аэрозолях. Мина (Nitrogen aerosols. Mina Francis A.), Drug and Cosm. Ind., 1958, 82, № 3, 321, 323, 402 (англ.)

Показано преимущество применения азота в аэрозолях: низкая стоимость, инертность, практич. неразстворимость в маслах и р-рах сахара, что позволяет применять небольшие кол-ва азота на единицу загруженного в-ва, возможность применения любого материала для контейнеров и обычное устройство последних. Применяемое давл. 6,3—6,7 атм при -20°. Несмотря на недостатки, ограничивающие применение азота (потеря газа при хранении, возможность выбросов в случае вязких продуктов, неполное заполнение контейнеров (30—75%), остаток в контейнере загруженного в-ва (5—10%), возможная неравномерная работа клапана, непригодность для распыления), его низкая стоимость и инертность указывают на перспективу применения азота в будущем. Е. Смольянинова

78937. Установка для упаковки аэрозолей. Брюссэ (Do's and don'ts in setting up an aerosol packaging line. Brusseau Bernard H.), Package Engng, 1957, 2, № 11, 27—34, 72 (англ.)

Приводится подробное описание и аппаратурная схема установки для упаковки аэрозолей.

Е. Смольянинова

78938. Вопросы упаковки для аэрозольных препаратов. Генцш (Abpackungsmöglichkeiten in Aerosolform. Genzsch Ewin O.), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 8, 248—251 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 70038; 1958, 33698.

78939 II. 4-метил-7-циклогексиден-3-гептенилметилкетон и промежуточные продукты. Сурматис (4-methyl-7-cyclohexylidene-3-heptenyl methyl ketone and intermediates. Surmatis Joseph Donald) [Hoffmann-La Roche Inc.] Пат. США 2781387, 12.01.57 4-метил-7-циклогексиден-3-гептенилметилкетон (I) представляет собой душистое в-во с запахом розы и фруктовым оттенком и применяется в духах и ком-

позициях с соответствующим запахом. I получают последовательным галогидированием 3-циклогексиденпропилвинилметилкарбинола (II) в 3-метил-6-циклогексиден-2-гексенилхлорид (III) (или бромид), конденсацией III с этил-(или метил)-ацетоацетатом и кетонным расщеплением образующегося 1-этокси-4-метил-7-циклогексиден-3-гептенил-метилкетона (IV). Для синтеза II обрабатывают (1 час) 1-винилциклогексанол (445 г) 37%-ной HCl (1500 мл) и образующийся 2-циклогексиденэтилхлорид, n_D^{25} 1,4994 (414 г) добавляют (30 мин., 40°) к смеси 390 г этилацетата и 157 г CH_3ONa в 2 л C_6H_6 , перемешивают 3 часа при 60–70° в 2 часа при кипении. Смесь промывают, отгоняют р-ритель, остаток омыляют в р-ре 2 л спирта с помощью 200 г КОН в 500 мл воды (4 часа, 40–50°), прибавляют конц. HCl, отделяют водн. слой, разбавляют его 2 л воды и экстрагируют 500 мл C_6H_6 . Соединяют экстракт с масляным слоем, промывают, сушат и после фракционирования получают 3-циклогексиденпропилметилкетон (V), т. кип. 103°/6 мм, n_D^{25} 1,4760. Прибавляют 159 г V (в 200 мл эфира) к р-ру 26 г Na в 1 л жидкого NH_3 , через который пропускают ток ацетилена (3 часа), перемешивают еще 15 час., отгоняют NH_3 , промывают 5%-ной H_2SO_4 (2 л), водой и сушат. Перегонкой выделяют 3-циклогексиденпропилэтилметилкарбинол (VI), т. кип. 75°/0,2 мм, n_D^{25} 1,490. Гидрируют VI (0,6 моля) в петр. эфире (катализатор 5% Pb—Pd/ CaCO_3 ; 1 атм, 25–30°) и после фракционирования получают II, т. кип. 73°/0,2 мм, n_D^{25} 1,489. При обработке 56 г II (1 час, 25°) 37%-ной HCl (150 мл) выделяют III, n_D^{25} 1,487. Перемешивают 0,5 часа смесь 500 мл C_6H_6 , 52 г этилацетоацетата и 16,2 г CH_3ONa , добавляют (0,5 часа) 55 г III, перемешивают еще 4 часа при 60–70°, промывают водой, отгоняют C_6H_6 и получают IV, который омыляют в 200 мл спирта р-ром 35 г КОН в 50 мл воды (4 часа, 40–50°). Смесь нагревают 2 часа при 40–50° с конц. HCl, разбавляют водой (200 мл), экстрагируют петр. эфиром (200 мл) и фракционированием выделяют I, т. кип. 114°/0,4 мм, n_D^{25} 1,4886. Г. Молдованская

78940 П. Твердые водорастворимые комплексы замещенных *n*-оксibenзальдегида и карбонатов или бикарбонатов щелочных или щелочноземельных металлов. Алт (Water soluble substituted *p*-hydroxybenzaldehyde-alkali metal and alkaline earth metal carbonate and bicarbonate solid complexes. Alt Arthur) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2774791, 18.12.56

Патентуются комплексы общей ф-лы $[\text{OH}(\text{OR})\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}] \cdot \text{X}$, где R — ариллакильный или алкильный радикалы, в которых алкильный заместитель имеет 1–8 атомов C (напр., метил, этил, аллил, кротил, этоксиэтил, бензил, фенил, нафтил, крезил, ксилл, циклогексил, фурфурил и т. д.); X — карбонат или бикарбонат щел. или щел.-зем. металла (напр., карбонат Na). Мол. отношение *n*-оксibenзальдегида к X от 1:0,5 до 1:3. Комплексы получают смешением в инертном органич. р-рителе (напр., бензоле, бутаноле и т. д.) в отсутствие воды, альдегида и X. Напр., 100 вес. ч. 3-метокси-4-оксibenзальдегида (I) растворяют в 300 вес. ч. бензола (II) и нагревают до 70°. К р-ру добавляют 70 вес. ч. безводн. Na_2CO_3 и смесь перемешивают 2 часа при 70°. При охлаждении смеси осаждаются комплексы I и Na_2CO_3 , который отфильтровывают и промывают II. II удаляют при 50° и давл. 25 мм рт. ст. Полученный комплекс представляет собой белое кристаллич. в-во, растворимое в воде. 10–15%-ный водн. р-р его имеет pH 8–10. При подкислении водн. р-ра сильной минер. к-той выделяется CO_2 и осаждаются I. Процесс можно использовать для выделения чистого ванилина из технич. продукта. Патентуемые продукты используются для маскирования неприятных за-

пахов напитков и пищи, как фиксаторы парфюмерных масел и т. д.

78941 П. Гигиенические продукты, изготавливаемые на базе синтетических детергентов. Бюро (Produit pour le nettoyage et l'hygiène corporels à base de détergers de synthèse. Bureau Pierre-Charles). Франц. пат. 1114576, 13.04.56

Для устранения обезжизняющего и сильно обезжиривающего действия детергентов на кожу предлагается добавлять к ним смягчающие в-ва, напр. глицерин, ланолин или стеараты гликоля. Можно также прибавлять соли аммония, антисептики, хлорофилл, отдушку и т. д. Напр., применяют смесь (в %): 95 сульфированных жирных спиртов и 5 ланолина, жирных спиртов 5, масла сладкого миндаля 5, стеарата гликоля 2, эмульгатора и воды по желанию. Приведен еще ряд рецептов.

78942 П. Усовершенствованное средство для ухода за зубами (Compositions dentifrices perfectionnées et composés chimiques destinés à de telles compositions) [Thibaud Gibbs et Cie.]. Франц. пат. 1121631, 22.08.56

В состав средств для ухода за зубами (паста, порошок, мыло, эликсир, жевательная резина) входит амид общей ф-лы $\text{RCON}(\text{R}')(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{AOX})(\text{CH}_2)_m\text{X}$, где RCO — остаток насыщ. или ненасыщ. жирной к-ты, иногда содержащей OH-группу, X — H, щел. металл, NH_4 или алкиламин (лучше моно-, ди- или триэтанол-амин), R' — H или алкил, A — ароматич., алкилароматич., полиароматич. или алкилполиароматич. остаток, X' — SO_3H , —COOH, —OSO₃H, причем H может быть замещен щел. металлом, NH_4 , Mg или алкиламином, *n* и *m* — целые числа или 0. Галогидангидрид жирной к-ты конденсируют с эфиром аминокислоты; полученный амид, содержащий карбалкоксигруппу, омыляют в щел. среде, затем подкисляют до pH 8,3–8,5. К 200 г лауриновой к-ты медленно прибавляют при перемешивании 220 г PCl_5 , через 1 час нагревают до 100°. Отгоняют в вакууме POCl_3 , декантируют PCl_5 и перегоняют $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COCl}$ при 137–145°/6 мм. выход ~ 100%. В 200 г тирозина и 1000 мл безводн. CH_3OH (I) пропускают безводн. HCl до полного растворения HCl-соли тирозина, добавляют еще 1000 мл I и опять насыщают HCl, затем кипятят 4 часа. Отгоняют I, остаток извлекают 1000 мл теплой воды и прибавляют насыщ. р-р Na_2CO_3 до pH 7,2–7,3. Выпавший метилтирозинат кристаллизуют из I, т. пл. 134–135°, выход 85%, растворяют в 2000 мл $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ и понемногу приливают $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COCl}$, добавляя каждый раз насыщ. р-р Na_2CO_3 для нейтр-ции HCl. Отделяют верхний слой, содержащий метиловый эфир N-лаурилтирозина, т. пл. 81°, который омыляют 1 час кипячением с небольшим избытком спирт. щелочи, прибавляют HCl-к-ту до pH 8,5, фильтруют и кристаллизуют Na-соль N-лаурилтирозина (II). Приведен состав различных средств для ухода за зубами, содержащих аналогичные амиды. В состав зубной пасты входит 50 ч. безводн. CaHPO_4 , 20 ч. глицерина (III), 1,5 ч. Na-каррагената, 0,1 ч. Na-сахарата (IV), 1 ч. отдушки (O), 2 ч. II, 25,4 ч. воды или 40 ч. CaCO_3 , 24 ч. III, 1,2 ч. Na-альгината, 0,01 ч. IV, 1,1 ч. O, 4,5 ч. Na-соли N-рицинолеилтирозина, 29,1 ч. воды. В состав зубного порошка входит 2 ч. II, 0,15 ч. IV, 1,5 ч. O, 96,35 ч. осажженного CaCO_3 . Зубной эликсир содержит 0,1 ч. II, 80 ч. спирта, 0,02 ч. IV, 0,5 ч. O, 19,38 ч. дистил. воды. В. Красева

78943 П. Применение дыхательных пигментов крови при перманентной завивке волос. Шварц, Шанский (Respiratory pigments of blood in setting permanent waves. Schwarz Milton N. Shansky Albert) [Turner Hall Corp.]. Пат. США 2742908, 24.04.56

В качестве окислительных агентов при перманентной укладке волос предложено применять препараты

гемоглобина (I) и гемоцианина. 180 г измельченного мяса моллюска обрабатывают 200 мл воды, фильтруют и подщелачивают р-ром NaOH до pH 8. Смешивают 500 мл буферного р-ра лимоннокислого Na и Na_2HPO_4 с 2,25 г I; получают препарат с pH 6. А. Травин 78944 П. Метод ускорения сушки лака на ногтях.

Андерер, Андерер (Verfahren zum Schnelltrocknen von Nagellackschichten. Anderer F. Alfred, Anderer Traudl). Пат. ФРГ 1007026, 3.10.57

Для ускорения сушки лака на ногтях их обрабатывают жидкостью, смешивающейся с р-рителем лака, но не растворяющей самого лака, напр. жидкими низкокипящими галоидуглеводородами (метилхлорид, хлф., CCl_4 , трихлорэтилен, дихлорэтилен, дихлорэтан). К применяемой жидкости добавляют 5–10% гидрофильного масла, смягчающую кожу. Процесс сушки длится 1 мин. М. Старосельская

78945 П. Способ получения субмикронных туманов. Ави, Райер (Procédé d'obtention de brouillards sub-microniques. Avy Alban, Raillere Raymond) [Etat Français représenté par M. le Ministre du Commerce et de l'Industrie]. Франц. пат. 1110003 6.02.56

Предложен способ пульверизации жидкости сжатым газом, позволяющий получать аэрозоли с величиной частиц до 0,1 м. Приведен схематич. чертеж пульверизатора. А. Травин

См. также: Терпены 77805, 77809. Тритерпены 30709Бх. Производные карена 77798. Производные лимонена 77800. Циклизация геранилуксусной к-ты 77797. Душистые в-ва земляники 30713Бх. Эф. масла *Satureja hortensis* 30702Бх

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор В. С. Чельцов

78946. Основная причина скручивания и усадки фотографических пленок. Амбергер (The fundamental nature of curl and shrinkage in photographic films. Umberger J. Q.), Photogr. Sci. and Engng, 1957, 1, № 2, 69–73 (англ.)

Приводятся расчетные и эксперим. данные по скручиванию (С) и усадке (У) фотографич. пленок, изготовленных на полиэфирной основе кронар. Полученные общие закономерности могут быть перенесены на любой тип основы и эмульсионного покрытия. Колпч. соотношения между С, У и параметрами основы и пленки устанавливались по принципу, обычно применяемому при расчете биметаллич. пластин на изгиб, причем пленка рассматривалась также как двухслойный материал (основа — эмульсия) с различной чувствительностью слоев к влаге. С пленки, возникающее в результате стягивающего действия эмульсионного слоя при уменьшении относительной влажности воздуха, пропорционально параметру λ , являющемуся функцией толщины и модулей упругости основы и эмульсионного слоя ($\lambda = E'\delta/EA$). Коэф. $C = 6\lambda\beta/1 + 3\lambda$, где E и E' — модули упругости; Δ и δ — толщины соответственно основы и эмульсии; β — разность между коэф. линейной У эмульсионного слоя и основы при уменьшении относительной влажности воздуха на 1%. В первом приближении С прямо пропорционально толщине эмульсионного слоя и обратно пропорционально квадрату толщины основы. Добавка дубителей к эмульсии не оказывает существенного влияния на С. У пленок при уменьшении относительной влажности воздуха обусловлена напряжением стягивания, возникающим в эмульсионных слоях равной толщины, нанесенных на обе стороны основы (портретная, лито-

графич., радиографич. пленки). Коэф. $U = (2\lambda\beta/1 + 2\lambda + \beta\sigma_c)$, где $\beta\sigma_c$ — коэф. линейного изменения размеров основы при изменении относительной влажности воздуха на 1%. У пленок прямо пропорциональна толщине эмульсионного слоя и обратно пропорциональна первой степени толщины основы. Наименьшей У обладает толстая основа с тонким эмульсионным слоем. Эксперим. данные согласуются с расчетными. Среднее значение $\beta\sigma_c$ для основы кронар = $0,09 \cdot 10^{-4}$; для желатинового слоя $\beta_{ж} = 1,4 \cdot 10^{-4}$; для желатинового слоя в поперечном направлении $\beta_{ж} = 37 \cdot 10^{-4}$.

Б. Коростылев

78947. Изготовление ферромагнитной суспензии для звуконосителей. Авилов Г. В., Техника кино и телевидения, 1958, № 6, 74–77

78948. Тормозящая способность и защитные свойства желатин. Штейгман (Pouvoir retardateur et protecteur intrinsèque de la gélatine. Steigmann Albert), Sci. et inds fotogr., 1958, 29, № 3, 88–90 (франц.)

Недеминерализованные фотографич. желатины (Ж) различного происхождения различаются по их тормозящему действию на созревание эмульсий. При испытании было исключено влияние фотографически активных примесей. На основании аналогичных опытов Амман-Брасса с AgCl -эмульсиями нельзя было ожидать какого-либо различия в тормозящей способности различных Ж, т. е. в их защитных свойствах. Однако опыты с AgBr -эмульсиями показали несомненное различие между обычными фотографич. Ж, если они не деминерализованы. Установлено, что ионы Al^{3+} служат главной, но, вероятно, не единственной причиной различия в защитных свойствах различных фотографич. Ж. Ионы Al^{3+} и в меньшей степени ионы Fe^{3+} снижают защитные свойства Ж. Первоначальное защитное действие Ж может быть восстановлено в-вами, образующими комплексы с Al , напр., метафосфатами, или деминерализацией. Образцы обеззоленных Ж не показывают различия в защитных свойствах. Это указывает, что защитные свойства и замедляющее созревание действие всех фотографич. Ж (в отсутствие Al^{3+} и Fe^{3+}) одинаковы. К. Мархлевич

78949. Влияние минимальных количеств соли свинца на фотографические эмульсии. I. Влияние на чувствительность к свету, X-лучам и γ -лучам и на распределение скрытого изображения. Вакабаяси, Хирата (Wakabayashi Yasuo, Hirata Aki-ga), Нихон сясин гаккай кайси, J. Soc. Scient. Photogr. Japan, 1957, 20, № 2, 49–56 (японск.; реф. англ.) Для изготовления фотографич. AgBr - и AgBr , J- (AgJ — 1,0 и 2,5 мол.%) эмульсий применяли р-ры AgNO_3 , содержащие 0,004–0,2 мол.% $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. С увеличением кол-ва $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ светочувствительность падала, а контрастность возрастала. Для созревших эмульсий максим. величины чувствительности к X- и γ -лучам достигались при кол-вах свинца ~ 0,02 мол.%. Для несозревших эмульсий ~ 0,008 мол.%, причем максим. чувствительность была несколько меньше, чем в первом случае. Чувствительность к свету как поверхностных центров (ПЦ), так и внутренних центров (ВЦ) чувствительности при добавлении $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ понижалась, а к X-лучам — повышалась для ПЦ и заметно снижалась для ВЦ. При хранении эмульсий, содержащих Pb , при 55° в течение 48 час. наблюдалось очень сильное падение чувствительности ПЦ к X-лучам и незначительное возрастание чувствительности ВЦ. Чувствительность к свету при хранении эмульсий в этих же условиях как для ПЦ, так и для ВЦ возрастала. Т. Ткаченко

78950. Исследования суперсенситализации. Ямагучи, Аоки (Yamaguchi Hiroyoshi, Aoki Ka-

zu yoshi), Нихон сясин гаккай кайси, J. Soc. Scient. Photogr. Japan, 1957, 20, № 1, 10—14 (японск.; реэ. англ.).

Исследовано суперсенситизирующее действие ряда ароматич. кетонов и некоторых альдегидов в AgBr -эмульсиях (4 мол. % AgI), сенситизированных одним из трех карбоданинов (К): 3,3'-диэтил-9-метилтиа-К-бромидом (I), 3,3'-диэтил-9-метилселена-К-бромидом (II) и 3,3'-диметил-9-этилтиа-К-йодидом (III). Ниже последовательно приведены названия суперсенситизаторов (С), краситель и относительные величины чувствительности (Ч) без светофильтра и за желтым и красным светофильтрами (Ч сенситизированной эмульсии без С приняты за 1): 1) ацетофенон (IV), I—1,0; 1,1; 2,0; II—1,0; 1,4; 1,8; III—0,9; 0,7; 0,9; 2) пропиофенон (V), I—0,8; 1,1; 2,1; II—0,8; 1,0; 1,5; III—0,7; 0,7; 1,0; 3) *n*-метокси-IV, I—0,9; 1,1; 1,6; II—0,6; 0,9; 1,4; III—0,9; 0,8; 0,6; 4) *n*-метокси-V, I—1,0; 1,2; 1,6; II—0,8; 1,0; 1,3; III—0,6; 0,3; 0; 5) *n*-этокс-IV, I—1,1; 1,1; 1,5; II—0,9; 1,2; 2,1; III—0,6; 1,2; 0; 6) *n*-бром-IV, I—1,0; 1,2; 1,3; II—0,8; 1,2; 1,5; III—0,9; 0,9; 1,1; 7) *n*-хлор-IV, I—0,8; 1,0; 1,8; II—0,8; 0,8; 1,5; III—1,3; 1,3; 1,7; 8) *n*-метил-IV, I—1,0; 1,1; 1,9; II—0,7; 0,8; 1,5; III—1,0; 1,3; 1,3; 9) *o*-окс-IV, I—; ; ; II—0,8; 1,0; 1,5; III—1,4; 0,9; 1,0; 10) *n*-окс-IV, I—; ; ; II—1,0; 0,9; 1,0; III—0,9; 0,8; 0,8; 11) *o*-окс-V, I—0,9; 1,1; 1,9; II—0,8; 1,1; 1,4; III—0,9; 0,9; 1,2) *n*-окс-V, I—0,9; 1,0; 1,7; II—0,9; 1,0; 1,0; III—1,0; 1,0; 0,8; 13) бензальацетон (VI), I—1,2; 1,3; 2,0; II—0,7; 1,9; 1,3; III—0,9; 0,7; 0,4; 14) *n*-метокси-VI, I—0,9; 1,0; 1,3; II—1,1; 1,4; 1,5; III—0,9; 0,7; 0; 15) бензальацетофенон (VII), I—0,8; 0,9; 1,1; II—0,8; 0,9; 1,0; III—0,9; 0,6; 0,5; 16) *n*-метокси-VII, I—0,8; 0,7; 0,6; II—0,6; 0,8; 0,8; III—1,0; 0,6; 0; 17) бензофенон (VIII), I—0,8; 1,3; 1,3; II—0,9; 1,0; 1,0; III—0,9; 0,9; 0,6; 18) *n*-метокси-VIII, I—0,7; 1,2; 1,2; II—0,7; 0,8; 0,8; III—1,0; 0,9; 0,8; 19) дибензальацетон, I—1,1; 1,2; 1,7; II—0,8; 1,0; 1,2; III—1,0; 1,0; 1,0; 20) анисовый альдегид, I—1,1; 1,2; 1,5; II—0,8; 1,0; 1,2; III—1,3; 1,3; 1,3; 21) пиперональ, I—0,8; 0,8; 0,9; II—0,9; 0,9; 1,3; III—1,3; 1,1; 1,0. К вводили в эмульсию в кол-ве 20 мг/л; С 12, 14, 15 и 16 0,5 г/л; прочие С 3,0 г/л. Повышение и понижение Ч идет за счет длинноволновой полосы. В случае I эта полоса (630 мμ) выявляется с большей интенсивностью или ослабляется, с С № 4 и № 5, наоборот, на спектрограмме появляется острый максимум при 615 мμ. В случае II длинноволновая полоса (610 мμ) смещается до 650 мμ, а с С № 5 только до 630 мμ. В случае III полоса 650 мμ подавляется при введении любого из испытанных С. Большинство С имеет тенденцию уменьшать Ч в области собственного поглощения галогенного серебра.

Н. Спасокукоцкий

78951. О разработке проявителя «Идеал» для негативов. Динкен (A la recherche du revelateur «Ideal» pour négatifs. Dinnequin M.), Photo rev., 1958, 70, mai, 121—124; juin, 158—162 (франц.)

Рассматриваются требования к проявителю (П) для негативов в отношении качества воспроизведения яркостей объекта и зернистости, влияние состава П на форму характеристик. кривой и зернистость, недостатки мелкозернистых. П. Приводятся сведения о преимуществах фенидоновых П. В случае мелкозернистого П с фенидоном характеристик. кривая имеет прямолинейный участок, сильно удлиненный за счет областей недодержек и передержек и начинающийся от очень малых плотностей. Это дает возможность правильного воспроизведения объектов с интервалом яркостей до 1:2000 и больших отклонений в выдержках (до 60 раз) при съемке объектов со средним интервалом яркостей. По сравнению с метоловым мелкозернистым П фенидоновый П повышает чувствительность в 3 раза

при близких γ и меньшей зернистости изображений. Фенидоновые П имеют также преимущество большей скорости проявления, более длительного срока действия и миним. токсичности.

78952. Применение боратов щелочных металлов в проявителях. Жансак (Emploi des borates alcalins dans les révélateurs. Gensac Henri), Photo rev., 1958, 70, févr., 48—49 (франц.).

Приведены составы проявителей с бурой, бурой борной и с метаборатом натрия ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), который может быть заменен в проявителе бурой одним натром.

78953. Цветная таблица для оценки качества цветопередачи. Бренеман (A color chart for use in evaluating quality of color reproduction. Breneman Edwin J.), Photogr. Sci. and Engng, 1957, 1, № 2, 74—78 (англ.).

Цветная таблица для оценки цветопередачи в различных фотографиях, процессах при заданных условиях освещения включает 24 поля различных цветов: 7 ахроматич., 9 насыщ., 8 ненасыщ., среди которых воспроизведены типичные цвета человеческой кожи, листьев, голубого неба. Указан состав пигментов, спектральное отражение и колористич. характеристики полей таблицы.

78954. Использование отработанного глицерина и роданистого аммония. Садков М. П., Полигр. про-изво, 1957, № 11, 13—14.

Для обновления проявляющего и углубляющего р-ров, применяемых при изготовлении офсетных печатных форм позитивным способом копирования, в отработанном р-ре хим. анализом определяют содержание глицерина, NH_4CNS и воды и доводят содержание этих в-в до требуемой конц-ии. Приведены цифры о кол-вах, необходимых для составления 1 л проявляющего и углубляющего р-ров из отработанного р-ра и давние об экономич. эффекте предлагаемого способа. Повторное обновление не рекомендуется. Вторично переработанный р-р можно использовать в качестве глицериновой основы для изготовления крахмальных валиков из CaCl_2 . Для отливки крахмальных валиков берут 1 л р-ра CaCl_2 , приготовленного с использованием отработанного р-ра в качестве глицериновой основы, 1,1 кг картофельного крахмала. Испытание крахмальных валиков, изготовленных с использованием вторично обработанного проявляющего и углубляющего р-ра, дало хорошие результаты. Применение описанного способа использования проявляющего и углубляющего р-ра на полиграфич. предприятиях дает значительный экономич. эффект.

К. Мархиза

78955 Д. Исследование фотографического процесса в трехкрасочной глубокой печати. Зернов В. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. полигр. ин-т, 1958

78956 П. Смесь гидрофильных коллоидов и ее применение. Фаулер (Hydrophilic compositions and their preparation. Fowler William F., Jr) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2772166, 27.11.56

Для получения фотографий. слоев с повышенной эластичностью применяют смесь желатин (Ж) с гидрозолями (Г), совместимыми с водн. р-рами Ж и ухудшающими оптич. свойств слоев. Г получают эмульсионной полимеризацией смеси, составляющей которой являются: а) 1 ч. мономера стирола (I), акрилонитрила (II), акрированного, галоидированного, циано-, нитро- или аминостирола, галоидированного акрилонитрила или винилиденцианида; б) 1,5—5 ч. килоакрилатов при алкиле с 2—10 атомами С или километакрилатов при алкиле с 4—10 атомами

а) от 1% до 8% (по отношению к общему весу мономера) акриловой к-ты (III). Особо указано применение мономеров I, II, а также *n*-бутилакрилата (IV). Г получают в водн. среде, содержащей смачивающее и в качестве катализатора перекисное соединение. Полимеризацию проводят в течение 1 часа при $t_{\text{ре}} \sim 80^\circ$. Г может быть сразу смешан с водн. р-ром Ж, однако, если его $\text{pH} < 3$, предварительно добавляют водорастворимую щелочь до $\text{pH} \geq 3$. При соответствующем pH Г смешиваются с Ж при содержании от 10 до 90%. Особо указан Г, получаемый полимеризацией смеси 70 ч. I, 164 ч. IV и 20 ч. III. Добавлением NH_4OH его pH доводят до значений > 3 . При этом pH Г легко совмещается с Ж и образует весьма эластичные слои. Слои (толщиной 760 μ) из смеси Ж (50%) и этого Г (50%) выдерживает > 750 изгибов, а слой из одной Ж лишь 5 изгибов. Смеси Ж с Г пригодны для изготовления различных фотографий. слои и в качестве связующей среды галогеносеребряной эмульсии. Г, кроме Ж, могут смешиваться и с другими гидрофильными мономерами.

С. Бонгард
78957 П. Прибор для регулирования спектральной чувствительности фотографических эмульсий в области X-лучей (Dispositif permettant de corriger la sensibilité spectrale des émulsions photographiques dans le domaine des rayons X) [G. Massiot & Cie]. Франц. пат. 1114973, 18.04.56

Описан прибор для измерения кол-ва X-лучей в рентгенах. В приборе применяют различные фотограф. эмульсии, спектральную чувствительность которых регулируют комбинированием нескольких эмульсий, фильтров, корпускулярным и диффузным излучением некоторых тел, а также видимым излучением различных флуоресцирующих или фосфоресцирующих в-в.

К. Мархилевич
78958 П. Новые соединения ряда тиазола и способы их получения. Нотт (Nouveaux composés de la série des thiazoles et procédé pour leur préparation. K. Nott Edward) [Kodak Pathé]. Франц. пат. 1109667, 31.01.56

Полупродукты для синтеза фотографич. сенсibilizаторов — меркаптопроизводные кетонов ряда тиазолинона-4 и тиазолинона-5 ф-л $\text{S}-\text{CS}-\text{NR}'\text{CO}-\text{CCH}_3-\text{SR}$

(I) и $\text{N}=\text{C}(\text{SR}'')\text{S}-\text{CO}-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{SR}$ (II), где R — алкил, арил или аракил, R' — алкил, аракил или карбоксиметил (КЭМ) и R'' — алкил или аракил, получают соответственно взаимодействием соединений ф-л $\text{S}-\text{CS}-\text{N}(\text{R}')-\text{CO}-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ (III) и

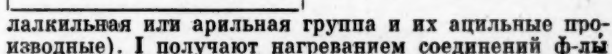
$\text{N}=\text{C}(\text{SR}'')-\text{S}-\text{CO}-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OR}'''$ (IV) (R' и R'' имеют те же значения; R''' — алкил или аракил) с алкил- или аракилмеркаптанами или тиофенолами в присутствии безводн. ZnCl_2 в диоксановом р-ре (ДР), насыщ. HCl . Р-цию проводят при обычной $t_{\text{ре}}$. Пример. Смесь 2,9 г (0,01 моля) III (R — КЭМ), 2,7 г (0,02 моля) ZnCl_2 , 1,5 мл (0,02 моля) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ в 10 мл ДР насыщают HCl , оставляют на 18 час. и затем выливают в 100 мл H_2O . Быстро застывающее масло кристаллизуют из изопропилового спирта и получают I (R — КЭМ; R' — КЭМ), выход 98%, желтые хлопья, $t_{\text{пл.}}$ 67—69°. Аналогично получают производные I

последовательно указанные R, R', выход, внешний вид, $t_{\text{пл.}}$, а при получении 2 фракций, по-видимому, *цис-транс*-изомеров, внешний вид и $t_{\text{пл.}}$ обеих фракций: *изо*- C_3H_7 , КЭМ, 54,5%, желтые хлопья, 107—108°; *н-С* $_4\text{H}_9$, КЭМ, 82,5%, ломаные иглы, 92—93°, желтые иглы, 62—92°; C_2H_5 , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, 81%, оранжевые кристаллы, 107—108°, желтые нити, 107—108° (размывают при 92°); $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$, —, кремовые плоские иглы, 90; $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, КЭМ, 78%, оранжевые

хлопья, 139—140°, желтые иглы, 79°; C_6H_5 , КЭМ, 46,3%, желтые кристаллы, 82—95°, желтые хлопья, 99—100°; *н-С* $_4\text{H}_9$, КЭМ, оранжевое масло, $t_{\text{пл.}}$ 232—240°/2,5 мм, застывающее в оранжевые иглы; C_2H_5 , C_2H_5 , 51%, оранжевые иглы, 80°. Смесь 18 г N-дитиокарбато-оксигликокола, 50 мл этилового эфира ортоуксусной к-ты (V) и 100 мл $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ нагревают 1 час на водяной бане, отгоняют р-ритель, оставшееся темное масло экстрагируют легким бензином. После отгонки бензина остаток перегоняют в вакууме и получают IV (R' = R'' = C_2H_5) (VI), оранжевое масло, $t_{\text{пл.}}$ 132—134°/2 мм. Аналогично из N-дитиокарбобензилоксигликокола и V получают IV (R' = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; R'' = C_2H_5) (VII), выход 32%, желто-оранжевое масло, $t_{\text{пл.}}$ 208°/1 мм. Смесь 21,9 г VI, 15 мл этилмеркаптана, 30 мл ДР и 27 г ZnCl_2 насыщают HCl . Через 18 час. прибавляют 150 мл воды и экстрагируют выпавшее масло эфиром. По отгонке эфира получают II (R = R'' = C_2H_5), оранжевое масло, выход 23 г. Аналогично из 5,85 г VII, 3 мл этилмеркаптана и 5,4 г ZnCl_2 в 25 мл ДР получают II (R = C_2H_5 , R'' = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), желтое масло, выход 5,9 г.

Н. Спасокукоцкий
78959 П. Применение производных триазола. Фрай, Ламб (Improvements in or relating to triazole compounds. Fry Douglas James, Lambie Alan James) [Ilford Ltd.]. Англ. пат. 741228, 30.11.55

Для стабилизации фотографич. галогеносеребряных эмульсий применяют органич. соединения, в частности 4-замещ. 3-амино-5-меркапто-4,1,2-триазола (I) ф-лы



лалкильная или арильная группа и их ацильные производные). I получают нагреванием соединений ф-лы $\text{RNH}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ в щел. р-ре. Пример. 30 г хлоргидрата N-этил-N'-гуанидинотомочевина кипятят 1 час с р-ром 10 г NaOH в 100 мл H_2O . После охлаждения р-р обрабатывают 25 мл конц. HCl . Кристаллич. 4-этил-3-амино-5-меркапто-4,1,2-триазол отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Призмы неправильной формы с $t_{\text{пл.}}$ 195—198°. Приведены I, замещенные в положении 4 (указана форма кристаллов и $t_{\text{пл.}}$ в °): 4-метил-I, иглы, 269—272; 4-изопропил-I, призмы, 192—194; 4-аллил-I, 134—135; 4-бензил-I, длинные иглы, 206—208; 4-циклогексил-I, блестящие пластинки, 244—246; фенил-I, плоские иглы, 267—268; 4-аллил-3-ацетиламино-5-меркапто-4,1,2-триазол, иглы, 154—155; 4-аллил-3-бензоиламино-5-меркапто-4,1,2-триазол, желтые кристаллы, 148—149. Для стабилизации I вводят в эмульсию в кол-ве 0,01—0,1 г на 1 г-моль соли серебра.

В. Жиряков
78960 П. Светочувствительные диазотипные композиции, содержащие двуокись кремния. Фредерик (Light sensitive diazotype compositions containing silica pigment. Frederick Joseph E.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2784089, 5.03.57

Патентуется сенсibilизированная композиция (СК), состоящая из водн. дисперсии светочувствительного диазоницевого соединения, цветных компонент из группы азокрасителей и 0,5—10% (предпочтительно 2,5—6% от веса сенсibilизированной дисперсии) двуокиси кремния (I), не содержащей Fe, с размером частиц 0,015—0,20 μ . I получают быстрым разложением кремнийсодержащих материалов (SiCl_4 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ и др.) при высокой $t_{\text{ре}}$ в газовой фазе. Нанесением СК на подложку получают светочувствительный диазотипный материал. Примерный состав СК: воды 70 мл, этиленгликоля 5 мл, спирта 2 мл, лимонной к-ты 5 г, тиомочевины 5 г, хлористого цинка 5 г, 2,3-диоксинафталин-6-сульфо-кислоты 3 г, *n*-диазо-N-диэтиламина 2 г, мыла 0,1 г, тонкодисперсной I 3 г, воды до 100 мл.

М. Баркова

78961 П. Способ изготовления смешанных частиц фотографических эмульсий. Годовский, Дьюан (Method of making photographic packet emulsions. Godowsky Leopold, Duane Jerome J.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2787544, 2.04.57

Цветную копоненту (К) смешивают с нерастворимым в воде низкокипящим (т. кип. $\sim 125^\circ$) органич. р-рителем (I) и смесь диспергируют в желатине. При этом I частично или полностью удаляется. Дисперсию цветной К смешивают с AgBr-эмульсией с образованием диспергированных частиц цветной К и AgBr в желатиновой среде. Для образования диспергированных в желатине частиц, состоящих из цветной К и AgBr, добавляют нерастворимый в воде органич. р-ритель (II) с т. кип. $\sim 175^\circ$, вязким мол. весом, высоким растворяющим действием по отношению к цветной К и образующемуся из нее красителю, проникаемый для проявляющего в-ва и продуктов его окисления. Добавление II в третьей стадии приводит к лучшему диспергированию частиц в желатине и к лучшему цветоделению эмульсий, состоящих из смешанных частиц. В качестве цветной К применимы компоненты: 2-(2,4-ди-трет-амилфеноксиацетамидо)-4,6-дихлор-5-метилфенол; 2-(α -(2,4-ди-трет-амилфенокси)-*n*-бутириламино)-4,6-дихлор-5-метил-фенол, 1-окси-2-(δ -(2',4'-ди-трет-амилфенокси)-*n*-бутил)-нафтамид, 1-(2',4',6'-трихлорфенил)-3-3''-(2'',4''',-ди-трет-амилфеноксиацетамидо)-бензамидо-5-пиразолон, N-(4-бензоилацетамидобензолсульфонил)-N-(γ -фенилпропил)-*n*-толуидин, 6-(α -{4-(α -(2,4-ди-трет-амилфенокси) бутирамидо)-фенокси}-ацетамидо)-2,4-дихлор-3-метил фенол, α -{3-(α -(2,4-ди-трет-амилфенокси)-ацетамидо)-бензоил}-2-метоксиацетанилид, 3-бензоилацетамидо-4-метокси-2',4'-ди-трет-амилфеноксиацетанилид. В качестве I можно применять нитрометан, нитроэтан, метил-, этил- и пропил-ацетаты, хлороформ, этиловый и бутиловый эфиры муравьиной к-ты. В качестве II — ди-*n*-бутилфталат, трифенилфосфат, трикрезилфосфат, N-*n*-бутилацетанилид.

Т. Ткаченко

78962 П. Способ изготовления цветных фотографий. Жирар (Procédé d'obtention de photographies en couleurs. Girard Paul), Франц. пат. 1115869, 30.04.56

Экспонированный фотографич. материал проявляют в обычном проявителе и получают негативное изображение, а затем в дубящем проявителе и при этом получают позитивное изображение. После обработки останавливающим р-ром погружением слоя в теплую воду (60°) удаляют незадублированное изображение. Оставшееся задублированное позитивное изображение отбеливают, фиксируют, промывают и сушат. Толщина слоя в каждом участке тем больше, чем меньше была экспозиция. Для масок печатают негативные отпечатки репродуцируемого изображения по числу цветов и каждый отпечаток покрывают непрозрачным лаком за исключением участков, соответствующих данному цвету. Напр., получают маску для зеленого, синего и желтого цвета. С помощью каждой маски получают трафарет на цинке. Тонкий (0,1 мм) лист цинка покрывают с одной стороны лаком, а с другой тонким слоем очень контрастной AgBr-эмульсии, печатают на нем контактным способом изображение маски и проявляют в обычном проявителе, причем проявляются все участки, не покрытые лаком. Затем проявляют в дубящем проявителе с одновременным экспонированием светом. После фиксирования и промывки удаляют незадублированную желатину, а оставшуюся желатину делают непроницаемой, обрабатывая р-ром силикона, после чего сушат. Помещают лист цинка в р-р к-ты и держат в ней до появления лака, затем промывают в р-рителе лака для его удаления и таким образом получают трафарет. При помощи трафаретов на

приготовленную бумагу наносят красители соответствующих цветов. К. Мархленд

См. также: Фотографич. эмульсии 76774. Оптические сенсibilизаторы 78658, 78675. Оптически отбеливающие в-ва 78667

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор М. С. Фишбейн

78963. Зависимость скорости горения пироксилинового пороха от давления. Тавернье, Наполеон (Vitesse de combustion d'une poudre sans dissolvant en fonction de la pression. Tavernier Paul, Napoly Claude), Mém. poudres, 1957, 39, 397—404 (франц.)

Показано, что для давлений в пределах от 30—400 кг/см² до 1500—3000 кг/см² между скоростью горения пороха (V) и давлением (P) существует следующая зависимость: $V = \beta P^{\alpha}(1)$, где α и β связаны соотношением $\beta = \beta_0 e^{-m\alpha}$, в котором β_0 — константа исследуемого пороха, а m зависит только от т-ры. Давлений, в пределах которых действительно ур-ние (1), α может выражаться полиномом второй степени в зависимости от начальной т-ры. М. Фишбейн

78964. Иницирование детонации взрывчатого вещества ударом пули. Фриппа, Каллю (Amorçage de la détonation d'un explosif par le choc de projectile. Fripiat J. Callut H.), Explosifs, 1958, 11, № 9—15 (франц.)

Опытами, проведенными в различных странах в последние годы, показано, что стальной диск весом в 0,57 г, летящий со скоростью 1750 м/с, при столкновении с патроном тетрила вызывают его детонацию, распространяющуюся со скоростью, соответствующей плотности его заряжения. Повторные исследования при помощи фотосъемки с применением стробоскопа подтвердили, что иницирование детонации может быть произведено попаданием в патроны осколков, разрывающихся при взрыве медных детонаторов. Расстояние передачи детонации патронам, антигравитирующим взрывчатых в-в увеличивается с повышением размеров кристаллов хлористого натрия и нитрата аммония, входящих в их состав. М. Фишбейн

78965. Промышленные взрывчатые вещества замедленного действия. Деффе (Les explosifs industriels à réaction retardée. Deffet Louis), Explosifs, 1958, 11, № 1, 16—21 (франц.)

Исследовались безопасные взрывчатые в-ва, состоящие из 10% смеси нитроглицерина с нитроглицероном, 55% NaNO_3 , 34% NH_4Cl , 0,5% кизельгура и 0,5% древесной муки со следующими взрывными характеристиками: расстояние передачи детонации 9 см, расширение в бомбе Труцля 107 см³ (абс.) и 0,35 (относ.); бризантность 0,21 мм (абс.) и 0,14 (относ.); скорость детонации 1,895 м/с; теплота детонации 255 ккал/кг (расс.). Исследовалось сечение, вызванное их детонацией, и определялся к.п.д. их по сравнению с динамитом. Показано, что такие взрывчатые в-ва обладают хорошей стойкостью, большой безопасностью и достаточной мощностью для произ-ва взрывных работ. М. Фишбейн

78966 П. Окислительные взрывчатые материалы. Перфекционирование к взрывчатым веществам с жидким воздухом (Soc. An. pour l'Etude et l'Exploitation de l'Air Liquide)

des Procédés Georges Claude)]. Франц. пат. 1132039, 4.03.57

Запатентован окислительный взрывчатый материал на основе картофельной мезги или свекловичного жома определенного гранулометрич. состава, содержащий жидкий O_2 , обеспечивающий полноту сгорания. Такие взрывчатые материалы отличаются безопасностью и малой стоимостью. Приведено 7 примеров.

М. Фишбейн
78967. Детонирующий шнур (Cordeau détonant [Etablissements Rey Frères & Cie]). Франц. пат. 1130126, 31.01.57

Описано устройство сдвоенного детонирующего шнура для одновременного более надежного и полного взрывания нескольких зарядов взрывчатых в-в. Шнур состоит из двух, расположенных параллельно нейтритовых шнуров, заключенных в общую битуминозную, гуттаперчевую или пластмассовую оболочку, покрытую снаружи оплеткой. Таким же путем может быть изготовлен и электродетонирующий шнур.

М. Фишбейн

См. также: Разложение взрывчатых в-в и определение иона калия во взрывчатых в-вах 77206. Дискуссия по кинетике разложения взрывчатых в-в 76722

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин

78968. Уголь и химикаты из угля в национальной экономике Англии. Броновский (Coal and coal chemicals in the national economy. Bronowski J. Lect. Monogr. and Repts. Roy. Inst. Chem., 1957, № 4, 24 pp., ill.) (англ.)

Потребление угля в Англии составило в 1956 г. 218,7 млн. т, в том числе 45,6 млн. т на энергетич. нужды, 29,4 — на коксование и 27,8 — на произ-во газа. В 1965 г. потребность в угле для энергетич. нужд составит ~70 млн. т. Наибольшее распространение имеют химикаты на базе бензола, нафталина и фенолов, получаемых при коксовании. В 1965 г. произ-во бензола составило 141 200 т против 84 000 в 1955 г., нафталина 80 400 т против 50 000 т. В США в 1975 г. произ-во бензола по сравнению с 1955 г. должно возрасти в 3 раза, фенола в 4,4 раза, фталевого ангидрида в 6 раз. Из анализа потенциальных возможностей доказано, что уголь является более перспективным, чем нефть, сырьем для получения широкого ассортимента хим. продуктов, в частности ароматич. продуктов, напр., бензола и нафталина и что переработка углей в псевдоожиженном слое представляет, с точки зрения ассортимента продуктов, преимущества по сравнению с коксованием. Библ. 20 назв. А. Агроскин

78969. Состав минеральной части каменных углей. Шинделар (Mineralni složení popelovin černých uhli. Sindelář Jiří), Casop. mineral. a geol., 1957, 2, № 4, 442—448 (чешск.)

Обсуждаются вопросы распределения минер. части каменных углей. Дан перечень найденных в ней минералов и отмечено значение ее состава для химико-технологич. переработки углей. Библ. 71 назв. К. З.

78970. Характеристика минеральных включений в углях. Маковская (Möglichkeiten zur Kennzeichnung der Mineralverteilung in Kohlen. Mackowsky M. Th.), Proc. Internat. Comm. Coal. Petrol., 1956, № 2, 31—34. Discuss., 33—34 (нем.)

Рассматриваются вопросы распределения минер. примесей в углях, их характеристика и классификация, а также возможности характеристики углей по содержанию и составу минер. части. В. Кельцев

78971. Твердость угля. Хонда, Канада (Hardness of coal. Honda H., Canada Y.), Fuel, 1956, 35, № 4, 451—461 (англ.)

Различными методами исследована твердость 14 образцов японских углей. Показано, что твердость по Виккерсу растет с увеличением кол-ва С в угле до 80%, после чего падает и достигает минимума при содержании 90% С и вновь увеличивается у антрацита.

С. Гордон

78972. Измерение краевого угла смачивания угля водой. Бейли, Грей (Contact angle measurements of water on coal. Bailey R., Gray V. R.), J. Appl. Chem., 1958, 8, № 4, 197—202 (англ.)

Точное знание как краевого угла смачивания поверхности угля водой (УС), так и угла опережения (УО) имеет большое значение в процессах флотации, обезвоживания и смачивания. Показано, что УС имеет низкие значения для каменных углей, близкие к 10° , а в случае бурых углей равен 0. Значение УО также зависит от сорта угля и изменяется в пределах от 60° до 85° . Предварительное смачивание угольной поверхности минер. маслом значительно повышает УС. После обработки поверхности 1%-ным р-ром $KMnO_4$ УС равен 0.

Н. Лапидес

78973. Температуры воспламенения летучих веществ углей и полукоксов. Финч (Ignition temperatures of volatiles generated from coal and coal chars. Finch D.), Fuel, 1956, 35, № 4, 415—432 (англ.)

Исследована зависимость т-ры воспламенения летучих в-в от типа угля, т-ры слоя его и металла электро-спирали зажигателя. Угли низкой степени углефикации показывали более высокую т-ру вспышки, чем высокометаморфизованные.

С. Гордон

78974. Окисление ассамского угля кислородом под давлением. Рой (Oxidation of Assam coal with oxygen under pressure. Roy M. M.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 21, 497—498 (англ.)

78975. О рациональном использовании лигнитов. Рамлер (Despre utilizarea rațională a ligniților inferiori. Rammeler E.), Studii și cercetări energ. Acad. RPR, 1957, 7, № 3, 341—351 (рум.)

Дается обзор современного состояния добычи и переработки бурых углей в ГДР, разрабатываемых преимущественно открытым способом и отличающихся невысокой зольностью. Указывается, что условия эксплуатации румынских месторождений лигнитов менее благоприятны, так как при небольшой мощности пластов их залегание приурочено к более глубоким горизонтам; кроме того лигниты имеют высокую зольность. Рекомендуется ряд мер по обогащению (обогащение, брикетирование) и целесообразному использованию лигнитов.

Г. Бонвеч

78976. Окисление бурого угля щелочным перманганатом. Гонсалес-Санчес (Oxidación de un carbon subbituminoso con permanganato potásico alcalino. Gonzalez-Sanchez Felipe), Combustibles, 1955, 15, № 81, 273—305 (исп.)

Проведено окисление угля (С 61,8; Н 6,3; О 27,6; выход летучих в-в 36,1%) р-ром $KMnO_4$ при нагревании до 70° . Идентифицированы образующиеся к-ты и высказаны соображения о строении исходного угля.

В. Щекин

78977. Термическое разложение бурого угля. Ковальский (Przebieg rozkładu termicznego ziemiste- go węgla brunatnego i jego składników grupowych. Kowalski Jerzy), Chem. stosow., 1957, 1, № 2, 153—167 (польск.; рез. англ.)

Проведены лабор. опыты (в реторте Фишера с насадкой Гейнца) термич. обработки образцов местного бурого угля, предварительно: а) обеззоленных (обработка 5%-ной HCl), б) освобожденных от битумов и в) освобожденных от битумов и гуминовых к-т, рас-

творимых в 1%-ном р-ре NH_3 ; при этом велись наблюдения за изменением растворимости гуминовых к-т. Приводятся материалы исследования и выводы об изменениях в результате полукоксования выходов и состава гуминовых и дегидрогуминовых к-т, гуминов и нерастворимых гуминовых к-т, а также битумов и спирто-бензольных экстрактов угля. Библ. 7 назв.

К. З.

78978. Влияние условий экстрагирования бурого угля на выход и состав битумов. Ковальский (Wplyw warunków ekstrakcji węgla brunatnego na ekstrahowany węgiel oraz na wydajność i skład bituminów. Kowalski Jerzy), Chem. stosow., 1957, 1, № 2, 141—152 (польск.; рез. англ.)

Проводились лабор. опыты экстрагирования местного бурого угля бензолом, этанолом и их смесью (1:1) как после его обеззоливания 5%-ной HCl или конц. HCl при комнатной т-ре или т-ре кипения, так и без такой предварительной обработки. Показано, что обеззоленные образцы при экстрагировании дали на 240% больше битумов, чем образцы, не прошедшие кислотной обработки. Исследование выделенных битумов позволило установить различие их хим. состава, вызванного обеззоливанием угля; сделан напр., вывод, что кислотная обработка увеличивает в экстрагированном битуме кол-во восков, асфальтенов и смол. По материалам исследования сделаны выводы о возможных процессах хим. перерождения органич. масел угля при его сушке и полукоксовании. Библ. 9 назв.

К. З.

78979. Битумы бурого угля, их термическое разложение при полукоксовании. Часть III. Смолы, выделенные из битумов, и их разложение при полукоксовании. Ковальский (Bituminy z ziemistego węgla brunatnego i ich rozkład termiczny podczas wylewania. III. Związki i ich rozkład podczas wylewania. Kowalski J.), Przem. chem., 1957, 13, № 1, 40—44 (польск.; рез. русск. англ.)

При исследовании смол, выделенных из сырых битумов (часть II см. РЖХим, 1958, 58605), по методу Штейнбрехера показано, что в их молекуле по сравнению с аналогичными смолами углей средне-немецкого бассейна и с канифолью содержится на один атом O больше; кроме того они отличаются большим содержанием нейтр. в-в (60—75%). В опытах полукоксования этих смол с катализаторами (активированным углем, гелями SiO_2 и Al_2O_3 установлено, что катализаторы способствуют понижению т-ры разложения и выделению O в виде пирогенной воды.

К. З.

78980. Сообщение об осмотре установок по производству газа и переработке смолы в странах Европы. Ваяку, Тюдзэ (Wayaku Masao, Chujo Koki), Кору Тару, Coal Tar, 1957, 9, № 11, 603—610 (японск.)

78981. Обезвоживание мелкого угля. Зарубин Л. С., Сб. информ. по обогащению и брикетир. углей, 1957, вып. 3, 46—49
См. РЖМех., 1957, 5825

78982. Характеристика углеобогащительных операций. Джоуэтт (Performance statements of coal-cleaning operations. Jowett A.), Colliery Engng, 1956, 33, № 388, 228—232 (англ.)

На примере трех углей проводится математич. анализ и сравнение различных методов определения уд. веса разделения в тяжелых средах.

У. Андре

78983. Прибор для лабораторного фильтрования продуктов флотации и шламов. Давыдов Н. И., Сб. информ. по обогащению и брикетир. углей, вып. I, 1957, 45—46

Прибор состоит из фильтрующего стакана с металлич. решеткой толщиной 2—3 мм, с отверстиями диам.

5 мм, и бачка с конич. нижней частью, отводом для подключения в вакуумной линии и сливным патрубком с вентилем для отвода фильтрата. В верхней части бачка имеется сливная воронка, предохраняющая от попадания фильтрата в линию. Между фильтрующим стаканом и бачком имеется уплотнительная резиновая прокладка. На металлич. решетку накладывают слегка смоченную водой фильтровальную ткань, постепенно открывают вакуум, выливают в стакан фильтруемый продукт и включают вакуум полностью. После фильтрации вакуум выключают, открывают вентиль для спуска фильтрата, ткань со стаканом снимают и переносят кек на противни для сушки.

М. Пасмант

78984. Центральная обогащительная фабрика в Джамадба (Индия) для обогащения высокозолистых индийских углей. — (Jamadaba central coal-preparation plant dealing with Indian high-ash fuels.), Iron and Coal Trades Rev., 1957, 175, № 4659, 553—556 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 55089

78985. Углеобогащительная фабрика в Новом Южном Уэльсе (Австралия). Часть 2. — (An Australian coal-preparation plant. Part. 2—), Colliery Engng, 1957, 34, № 396, 67—70 (англ.)

Рассматриваются вопросы строительства и компоновки оборудования обогащительной ф-ки в Коррамеле. Приводятся гранулометрич. состав песка, используемого для создания тяжелой среды в конусах Чанса, и общие рекомендации по выбору песков для суспензии. Дана себестоимость обогащения 1 т угля. Описывается энергоснабжение и освещение обогащительной ф-ки. Часть I см. РЖХим, 1957, 75238.

У. Андре

78986. Брикетирование индийских углей. Часть V. Опыты по брикетированию углей разных марок. Ийенгар, Субраманьян (Briquetting of Indian coals: Part V. Briquetting performance of coals of different rank. Iyengar M. S., Subramanian T. A.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, 16A, № 3, 359—365 (англ.)

В результате опытов установлено, что на прочность брикетов влияют степень размельчения, давление прессования и влагосодержание угля (U) при брикетировании угля с влажностью, соответствующей воздушному-сухому состоянию при относительной влажности воздуха 60% при t 40°. Порядок изменения прочности брикетов, полученных при оптимальных условиях среднесортные $U <$ высокосортных $<$ низкосортных. Прочные брикеты могут быть получены из углей всех сортов (при крупности ≤ 3 мм). Для U с содержанием $S < 76$ и $> 88\%$ миним. давление прессования найдено 800 kg/cm^2 , а с содержанием S 76—88% 1900 kg/cm^2 . Часть IV см. РЖХим, 1958, 55090.

Б. Мокршанский

78987. Устойчивость буроугольных брикетов по отношению к раскалыванию. Рамлер, Круг, Майер, Хеннеберг (Spaltfestigkeit von Braunkohlenbriketts. Rammler Erich, Kруг Herbert, Mayer Max, Henneberg Fritz), Freiburger Forschungsh., 1956, A, № 52, 5—35 (нем.)

Предлагается эксперим. методика определения способности к раскалыванию брикетов, заключающаяся в многократном сбрасывании на брикет ножа с грузом. Испытания сравнены с другими методами оценки механич. прочности брикетов.

В. Загребельный

78988. Обеспечение безопасности эксплуатации брикетных фабрик установкой обезпечивающих устройств. Майер (Betriebssicherheit und Entschlungsanlagen in den Brikettfabriken von der Praxis aus gesehen. Mayer Max), Freiburger Forschungsh., 1956, A, № 49, 53—76. Discuss. 76—78 (нем.)

Освоен опыт ГДР по предотвращению возможных взрывов на брикетных ф-ках путем применения обес-
печивающих установок. Н. Гаврилов

78989. Кинетика термического разложения угля. Шапиро М. Д., Альтерман Л. С., Раскина Л. С., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 12, 64—69

Исследованы угли марок Д, Г, ПЖ, К, ПС промышленного Донбасса и неспекающиеся угли западной части бассейна. Изучена кинетика выделения продуктов полукоксования в железной реторте с отбором воды и смолы в бюретку, наполненную ксилолом или смесью бензола, толуола, ксилола и бензойной к-ты, а газа — в аспиратор; навеска 30 г, скорость нагрева 30° в 1 мин. Показано, что изучение кинетики выделения смолы и газа позволяет дать качественную характеристику пластич. массы углей, обладающей свойствами колл. системы. Свойства пластич. массы, определяющие спекающую способность угля, можно изменять добавками некоторых в-в. Установлено, что битумы А спекающихся углей, а также определенные кол-ва флюида и спорового материала повышают термич. стабильность пластич. массы. Выходы смолы связаны со спекаемостью обратной зависимостью. Извлечением из углей битума А или добавлением в-в, разрушающих колл. систему, можно резко повысить выходы смолы полукоксования. Свойства пластич. массы углей зависят от их вещественного состава и могут быть изменены шихтованием. А. Шахов

78990. К изучению процесса коксования углей. Лисица Д. М., Изв. Сибирск. отд. АН СССР, 1958, № 3, 64—90

Отмечается, что установление общих закономерностей термич. процесса коксования при сложности состава и свойств углей и переменности (неизотермичности) определяющих его параметров встречает особые затруднения при анализе и обобщении наблюдаемых в нем явлений и превращений. Эти затруднения обусловлены недостаточностью для данного сложного случая теории классич. химии и методов хим. кинетики изотермич. процессов. Автор приходит к выводу, что для раскрытия механизма процесса коксования необходимо применять особые методы обобщения наблюдаемых фактов. Г. Бонвеч

78991. Замечания по исследованиям в области подготовки углей для коксования. Грузон (Przyczynek do badań nad przygotowaniem węgla do koksovania klasycznego. G. r u s o n G e o r g), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 6, 273—278 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Краткие замечания, вытекающие из проводимых в ГДР работ по применению расчетных и диаграммных зависимостей Розина — Рамлера — Беннета для оценки зернистости дробленых углей, по влиянию зернистости и влажности на объемный вес шихты, по роли сил поверхностного натяжения при пластич. состоянии угля и по роли петрографич. компонентов угля на процесс образования кокса. К. З.

78992. Образование трещин в коксе и механизм процесса коксования. Надзякевич (Powstawanie szczelin w koksie i mechanizm procesu koksovania. Nadziakiewicz Julian), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 6, 231—240 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Рассмотрен механизм образования кокса и физ.-хим. явления, сопутствующие этому процессу. Сделан вывод, что основной причиной, понижающей механич. прочность кускового кокса, является его трещиноватость, возникающая в результате объемной усадки как в стадии пластич. состояния, так и в стадии последующего коксования; по мнению автора, при современной технологии коксования не могут быть исполь-

зованы имеющиеся возможности повышения механич. прочности кокса. К. З.

78993. Опыты получения формованного металлургического кокса на полупромышленной установке в СССР. Кушнеревич (Próby otrzymywania metalurgicznego koksu formowanego w skali półprzemysłowej. Kuszneriewicz N. R.), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 6, 294—299 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Описаны способ, схема полупромышленной установки и результаты опытов на ней по получению металлургич. кокса из слабоспекающихся углей. Исходный уголь проходит дробилку, буферный сборник, шнек, печь для быстрого нагревания до т-ры пластич. состояния, циклон для отделения от паро-газовой фазы, буферную емкость, пресс и печь для термич. обработки полученных брикетов. Приведены данные по физ.-мех. свойствам полученного кокса, а также по характеристике вырабатываемых жидких и газообразных продуктов. К. З.

78994. Работы [польского] Института химической переработки угля по производству металлургического кокса из некоксуемых углей. Зелинский (Prace Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla nad otrzymywaniem koksu metalurgicznego z węgla niekoksujących. Zieliński Henryk), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 6, 286—294 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Разработанный способ включает следующие операции: 1. сухая перегонка исходного некоксуемого или слабококсуемого угля при 750—800° с получением полукоксовой смолы; содержание летучих в-в в полученном полукоксе не превышает 2—3%; 2. дробление полукокса с получением его фракции 0—3 мм; 3. брикетирование измельченного полукокса при средних давлениях (несколько сот ат) с добавкой 8—12% связующего в-ва (на сухой полукокс), причем в качестве связующего идет тяжелая фракция (270—300°) смолы, полученной при 1-й операции; эта фракция должна иметь т. пл. > 35—45° и не должна содержать в-в с т. кип. < 270—300°; 4. термич. обработка брикетов при 200—300° в O₂-содержащей атмосфере (до 15% O₂) в течение 2—4 час.; скорость «цементации» при этом брикетов составляет 0,4—0,7 см/час, экзотермичность этого процесса составляет 1,5—2 ккал/г связующего. Отмечается, что общий расход тепла на проведение процесса получения формованного кокса выражается в 400—450 ккал/т исходного угля. Даны технико-экономич. показатели процесса и схема з-да. Процесс осуществлен в полупромышленном масштабе на установке производительностью 15 т формованного кокса в сутки. Намечена постановка опытов применения этого кокса в доменной печи. Библ. 20 назв.

К. З.

78995. Производство металлургического кокса из некоксуемых углей. Поточану (Fabricarea cocsului metalurgic din cărbuni necocsificabili. Potocanu Ion), Metalurgia și constr. maș., 1956, 8, 49—52 (рум.)

Рассмотрен механизм образования кокса из коксуемого каменного угля и особенности процесса коксования газовых, длиннопламенных и слабоспекающихся каменных углей, не дающих при коксовании в обычных условиях прочного кокса. Приводится описание разработанного проф. Сапожниковым метода в опытной установке для получения металлургич. кокса из некоксуемых углей. Н. Богданов

78996. Промышленные опыты получения кокса из некоксуемых углей в Югославии. Янкович (Wyniki doświadczeń przy produkcji koksu z mieszanek z udziałem węgla niekoksujących. Janković

Dorde), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 6, 264—267 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Сообщаются результаты опытов коксования шихты, состоящей из импортных коксующихся углей с добавкой различных кол-в местного бурого угля, обогащенного лигнита и отечественного угля месторождения Раса. Показана возможность широкого применения югославских бурых углей при составлении шихты для коксования с получением качеств. кокса. К. 3.

78997. Коксование углей восточных районов СССР с применением трамбования. Еркин (Koksowanie węgli ze wchodnich rejonów ZSRR z zastosowaniem ubijania. Jorkin L. J.), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 6, 246—253 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Сообщаются результаты проводившихся в СССР полупромышленных опытов коксования с применением трамбования бурейских и иркутских слабоспекающихся углей и их смесей с добавками полукоков и пеков. Сделаны выводы об ограниченной применимости трамбования и необходимости эмпирически устанавливать его применение, с учетом свойств вводимых в шихту углей и их зернистости. К. 3.

78998. Выход продуктов коксования при трамбовании шихты. Венгель, Василевский (O uzysku produktów koksovania węgli w systemie ubijaniem. Węgiel Jerzy, Wasilewski Piotr), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 6, 267—273 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Сопоставлены материальные балансы работы коксохимич. з-да с двумя режимами работы коксовых печей: а) содержание летучих в-в в шихте 29,1% и период коксования 23 час. 29 мин., б) соответственно 28,0% и 21 час. 33 мин. Установлено, что при режиме (б) выход кокса увеличился с 73,7 до 74,7%; это объяснено уменьшением содержания летучих в-в. При режиме (б) уменьшился выход смолы (на 11%), увеличился выход газа (на 4,5%) и бензола (на 10,6%). Сокращение периода коксования при режиме (б) уменьшило выход сухого кокса с куском > 40 мм на 2,7% и его фракции 10—20 мм на 76%; изменилась при этом и характеристика коксового газа: его теплотворность снизилась на 1,48%, содержание CH_4 снизилось на 3,67%, содержание CO возросло на 8,39%; содержание свободного C возросло в смоле на 25,11 и в пеке на 5,13%. Библ. 14 назв. К. 3.

78999. Влияние трамбования на качество и выход кокса. Добровольский, Гостковская (Wpływ ubijania wsadu węglowego na jakość i ilość koksu. Dobrowolski Mieczysław, Gostkowska Helena), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 6, 253—259 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

На коксовых печах системы Отто были проведены в сопоставимых условиях опыты коксования с трамбованием шихты и без трамбования. Показано, что трамбованием можно до 30% увеличить объемный вес шихты; полученный при трамбовании кокс имел меньшую истираемость, но практически ту же барабанную пробу (по методу Микум), что и без трамбования; трамбованием можно повысить производительность печей на 8—10%. Отмечается, что для всесторонней оценки роли трамбования нужны дополнительные исследования, ибо существенное значение имеют: крупность зерна, степень трамбования, температурный режим в камерах и другие параметры. К. 3.

79000. Производство железококса в Польше. Краузе (Produkcja żelazokoksu w Polsce. Krause Witold), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 6, 279—286, Diskus. 283—286 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Сообщаются опыты промышленного произ-ва железококса (ЖКК) в коксовых печах систем Мюллер, Беккер и Отто Рейхель с последующим его использованием в доменной печи полезного объема 336 м³. Всего было

получено ~15 тыс. т ЖКК с содержанием в нем 84% концентрата руды. Установлено, что присутствие руды в шихте не разрушает кладки коксовых камер; для обеспечения требуемого качества ЖКК весьма существенно тщательное перемешивание угля с рудой; в камерах должно поддерживаться избыточное давление газа во избежание местных подсосов воздуха; и связи с повышением весовой загрузки камер увеличивается расход тепла на коксование, вследствие чего период коксования удлиняется; состав коксового газа при добавке в шихту руды остается неизменным; в связи с уменьшением на 13,5% веса загружаемого в камеры угля уменьшился выход бензола (на 32%), сероуглерода аммония (на 12,8%), сырой смолы (на 4,6%) и коксового газа (на 17,2%). При работе доменной печи загружалось 67% ЖКК и 33% металлургич. кокса; всего было загружено в нее 11,3 тыс. т ЖКК. Эти опыты показали, что для обеспечения нормального хода печи существенно, чтобы колебания содержания Fe в ЖКК не превышали $\pm 1\%$. При введении ЖКК производительность печи возросла только на 2,3 т в сутки. Сделаны выводы о возможности внедрения в пром-сть произ-ва ЖКК и его применения в доменных печах небольшой емкости. К. 3.

79001. Реакционная способность кокса. Рао, Дае-Гупта (Reactivity of coke. Rao V. V., Das Gupta N. N.), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1956, 23, № 3, 281—295 (англ.)

Приведены результаты исследования реакционной способности (РС) различных коксов по отношению к CO_2 и водяному пару и возгорания их в токе воздуха. Кривые РС и возгорания имели взаимообратный характер. Показано, что т-ра коксования влияет на РС больше, чем тип угля. Н. Гаврилов

79002. Улавливание химических продуктов коксования на зарубежных коксохимических заводах. Литвиненко М. С., Кокс и химия, 1958, № 6, 58—62

79003. Улучшение контроля производства химических продуктов коксования. Дмитриев М. М., В сб.: Совершенствование техн. контроля коксохим. произ-ва. М., Металлургиздат, 1958, 223—239

Изложены основные направления и схемы по улучшению контроля произ-ва хим. продуктов коксования, включая отбор проб продуктов, их подготовку для хим. анализа, автоматизацию контроля произ-ва, цеховой лаборатор. контроль. Н. Кельцев

79004. Новые принципы классификации угольных смол. Юркевич, Невядомский, Росинский (Nowe podstawy klasyfikacji smół węglowych. Jurkiewicz Jan, Niewiadomski Tadeusz, Rosiński Stefan), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 6, 303—309 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Приведены расширенные табличные и диаграммные материалы по классификации смол по критерию, исчисляемому исходя из данных элементарного анализа (см. РЖХим, 1958, 33763). Библ. 19 назв. К. Зарембо

79005. О методах исследования продуктов перегонки каменноугольной смолы (6). Карасава, Корутару, Coal Car, 1956, 8, № 5, 14—17 (японск.) Часть 5 см. РЖХим, 1958, 55142.

79006. Определение нафталина в газе. Растворимость пикриновой кислоты в воде и диссоциация пикрата нафталина. Деншам, Равад (The determination of naphthalene in gas. The solubility of picric acid in water and the dissociation of naphthalene picrate. Denham A. B., Ravald L. A.), J. Appl. Chem., 1958, 8, № 4, 267—270 (англ.)

Изучена растворимость в воде при 0—30° пикриновой к-ты (I) в связи с проскоком нафталина (II) при его определении в газе за счет диссоциации пикрата II. Опытами показано, что диссоциацию пикрата II можно понизить, применяя конц. р-ры I. Для вычисления

ошибки в определении Π за счет диссоциации пикрата Π предлагается пользоваться поправкой, вычисленной термодинамически.

Н. Лапидес
79007. Определение коэффициента абсорбции нафталина соляровым маслом. Хижняк Н. Д., Кокс и химия, 1958, № 2, 47—49

Изучено влияние скорости газа, масла и конц-ии нафталина (Н) в газе на величину коэф. абсорбции (КА) и соляровым маслом. Найдено, что КА зависит от скорости газа и конц-ии в нем Н. Определен расчетный КА (0,950) для производственных условий (скорость газа 0,8 м/сек, конц-ия Н в газе 0,4 г/м³) и рассчитана норма поверхности насадки, необходимая для проектирования абсорбционных аппаратов.

А. Вавилова
79008. Каталитическое окисление основных полициклических соединений каменноугольной смолы и некоторых ее фракций. Гофман М. В., Голуб А. И., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 8, 1256—1265

Установлен режим парофазного окисления в присутствии плавленной V₂O₅ флуорена, хризена и аценафтена в смесь фталевого и малеинового ангидридов, а пирена и антрацена в соответствующие хиноны. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 62536.

Б. Энглин
79009. Из опыта регулирования обогрева коксовых печей Кузнецкого металлургического комбината. Луканин А. А., Кузнецова А. И., Кокс и химия, 1957, № 10, 18—20

В результате работ по регулированию т-ры в коксовых батареях системы ПК снижена т-ра подводящего пространства и принята нормальная конечная т-ра по оси коксового пирога в пределах 1000°, что увеличило механич. прочность кокса, доведя остаток в барабане до 328—329 кг, при степени готовности 97—98% и отсутствии недопада.

Г. Бонвеч
79010. Полукоксование твердого топлива и задачи научно-исследовательских работ в этой области. Казанов Е. И., Безрадецкий Г. Н. В сб.: Хим. переработка топлива. М., АН СССР, 1957, 5—17

Изложено современное состояние проблемы комплексной переработки твердого топлива, в частности, полукоксования. Намечены задачи исследований в этой области: увеличение производительности печей (для крупнококового топлива), усовершенствование процесса полукоксования мелкозернистого топлива; повышение коэф. использования тепла при полукоксовании с газовым теплоносителем, полукоксование угольной мелочи в «кипящем» слое и т. д. Библ. 14 назв.

А. Вавилова
79011. Двадцатилетие завода по полукоксованию в Оффелене (ФРГ). Лукас (20 Jahre Schwelwerk Offleben unter besonderer Berücksichtigung der in dieser Zeit mit Büttner-Feuergas-Schnellumlauftrocknern und mit Lurgi-Spülgasschwelern gesammelten Erfahrungen. Lucas Fritz), Braunkohle, 1957, 9, № 7—8, 121—139 (нем.)

Описание з-да. Подробно освещен опыт работы аппаратов для сушки бурого угля циркуляционного типа и печей для полукоксования системы Лурги.

Б. Мокршанский
79012. Селективная очистка смолы полукоксования жидким аммиаком. Исиды (Solvent refining of low temperature tar with liquid ammonia. Ishida Kiyoharu), Sci. Repts. Res. Insts Tôhoku Univ., 1953, A5, № 4, 377—394 (англ.)

Изучено равновесие между кислой частью смолы (фенолами), нейтр. маслами и р-рителем при обработке средних фракций низкотемпературной смолы жидким NH₃ или смешанными р-рителями из воды и жидкого NH₃. Исследовано влияние, которое оказывает изменение состава р-рителя на его растворяющую способность и селективность в отношении фенолов и

нейтр. масел. Установлено, что для разделения фенолов и нейтр. масел подходящим является р-ритель, содержащий ~ 85% NH₃ по весу. При увеличении содержания воды получается очень малый выход фенолов, но чистота их возрастает и превышает 90%.

В. Высотская
79013. Определение суммарного содержания пиридин и хинолинов в дистиллятах полукоксовой смолы методом ультрафиолетового спектрофотометрирования. Чжан Да-чжуан Ло, Карр (Ultraviolet spectrophotometric determination of total pyridines and quinolines in low temperature coal-tar distillates. Chang Ta-Chuang Lo, Karr Clarence, Jr), Analyt. Chem., 1958, 30, № 5, 971—972 (англ.)

Основания извлекают 10%-ной H₂SO₄, рН экстракта доводят р-ром КОН до 12, экстрагируют основания изоктаном и определяют ИФ-спектры поглощения р-ра. Измерения ведут при длине волн 316,5 и 260 мμ. Результаты сравнивают со спектрами поглощения пиридина и хинолина и их гомологов. Приведены таблицы полос поглощения указанных в-в и ф-лы для расчета.

Н. Лапидес
79014. Сухая перегонка польского верхового торфа на полупромышленных установках различных типов. Рыхлый, Тронт (Wytłewanie krajowego torfu wysokiego w instalacjach półprzemysłowych różnego typu. Rychly Jan, Tront Ginter), Koks, смола, газ, 1957, 2, № 5, 173—180 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Описаны опыты полукоксования верхового торфа в туннельных, ретортных печах и в печи Сьвентославского. На основании полученных результатов предложено применять в пром-сти установку Сьвентославского или ретортные печи в зависимости от необходимого качества полукокса.

А. Вавилова
79015. Гидрогенизационная очистка дистиллятов смолы и продуктов термического растворения эстонских сланцев. Дьякова М. К., Воль-Эпштейн А. Б., Алексин Е. А., Васильчикова Е. И., Химия и технол. топлива, 1956, № 9, 44—51

Гидроочистку сланцевых бензинов и дистиллятов предложено проводить при 400—410° и давл. 100 ат с сульфидным W-катализатором.

Б. Энглин
79016. Газификация углей под давлением. Бичиско (Zgazowanie węgla pod ciśnieniem. Biczysko Jan), Energ. przemysł. Gospod. ciepła, 1957, 5, № 6, 251—254 (польск.)

Рассмотрены теоретич. и технологич. основы процесса газификации бурых и каменных углей под давлением (метод Лурги). Сообщаются данные о действующих в разных странах установках по этому методу, в частности по установке в Дорстене (ФРГ) с 6 газогенераторами диам. 2,6 м, производительностью по 12 000 м³/час каждый; на этой станции перерабатывается в сутки ~ 1000 т каменного угля с зольностью до 25% и размером куска 6—30 мм, с выработкой до 1,5 млн. м³ газа теплотворностью 3910 ккал/м³ (этот газ затем смешивается с природным для доведения его теплотворности до 4600 ккал/м³). Сделаны выводы о необходимости внедрения метода для газификации бурых и каменных углей в ПНР.

К. З.
79017. Зависимость газовыделения при скоростном коксовании от времени. Петерс (Die Zeitabhängigkeit der Schnellentgasung. Peters Werner), Gas und Wasserfach, 1957, 98, № 21—22, 517—524 (нем.)

Испытаны различные угли и найдено, что скорость газовыделения пропорциональна $\exp(-2540/RT)$ и $1/\sqrt{d}$, где d величина частиц в мм.

Б. Энглин
79018. Оценка твердого топлива как сырья для газификации. Михеев А. П., Пухликова Р. В., Ярослав И. Е. В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 21—32

Приведен ряд примеров лабор. исследований топлив как сырья для газификации. См. РЖХим, 1956, 78987.

Н. Гаврилов

79019. Новая установка двойного газа на газовом заводе в Праге. Ридль, Чипера (Die neue Doppelgasanlage im Gaswerk Prag. Riedl R., Čipera J.), *Energietechnik*, 1958, 8, № 3, 128—131 (нем.)

Установка сооружается для повышения производительности газового з-да в зимние месяцы и для сбережения коксующихся углей, так как на ней будет вырабатываться двойной газ из неспекающихся каменных и бурых углей. Установка состоит из 6 газогенераторов диам. 3 м с сухим золоудалением и паровыми рубашками, 2 паровых котлов по 500 м² поверхности нагрева с устройствами для использования тепла газов горячего дутья, карбюратора для обогащения газа холодного дутья путем крекинга, содержащихся в нем паров смолы, холодильников и электрофильтров для выделения из газа отдельно смолы и легких масел с воды. конденсатом. На газификацию пойдет смесь (1:1) неспекающегося кладненского угля и северобогемского бурого угля, имеющая теплотворность 5245 ккал/кг. Производительность установки 300 000 м³ в сутки газа с теплотворностью 3100 ккал/м³. Подлежат выяснению в период эксплуатации установки вопросы повышения теплотворности газа до стандартной, использования на ней природного газа, перевода газогенераторов с двух на трехфазное дутье, газоочистки, очистки подсмольных вод и др. Н. Гаврилов

79020. Производство городского газа путем полукokesования каменного угля во Фрейбурге (ФРГ). Корделль, Лоренцен (Stadtgas erzeugung durch Schwelvergasung von Steinkohle in Freiburg (Breisgau). Cordell Ernst, Lorenzen Gerhard), *Gas- und Wasserfach*, 1958, 99, № 19—20, 446—455 (нем.)

Дан краткий обзор развития метода безостаточной газификации углей с получением двойного газа, включая метод «интегральной газификации», осуществленный в ряде стран в газогенераторах диам. от 2,6 до 3,6 м. Описана технологич. схема установки по этому методу на газовом з-де во Фрейбурге общей суточной производительностью 80 000 м³ газа с теплотворностью 4200 ккал/м³. В установленных 2 газогенераторах диам. 2,6 м с карбюраторами процесс ведется по трехфазному циклу: горячее дутье 70 сек., паровое дутье 110 сек. снизу и 45 сек. сверху, после чего продувка паром снизу 15 сек. В период подачи пара снизу в карбюратор вводятся масла для карбюрации газа. На 1 м³ газа расходуется 0,63 кг саарского угля (с 37% летучих в-в) и 0,14 кг карбюрирующих масел, 0,7 кг пара, вырабатываемого в паровой рубашке газогенераторов и в котле — утилизаторе, 0,0063 м³ воды и 0,047 кет-ч электроэнергии. Температурные показатели газового потока: на выходе из газогенератора 245°, в газоперегревателе 720—740°, на выходе из карбюратора 530° и на выходе из холодильников (перед поступлением в электрофильтры) 80°. Потери угля со шлаком 2—3 вес.%; к.п.д. газификации 63%; термич. к.п.д. 75%. Состав газа (об.%): 6 CO₂, 6 C₂H₄, 27 CO, 42 H₂, 9 CH₄, 10 N₂. Сообщаются эксплуатационные данные установки за 16 месяцев ее работы. Библ. 7 назв.

Н. Гаврилов

79021. Центральный газовый завод в Руане (Франция). Часть 2. Верре (The central gasworks at Rouen. Part 2. Verret Pierre), *Coke and Gas*, 1957, 19, № 221, 397—401 (англ.)

Дано описание хим. цехов газового з-да. Коксовый газ проходит вертикальные трубчатые холодильники, эксгаустеры, сатураторы, оросительный холодильник с одновременным вымыванием нафталина и затем бензольные скруббера, орошаемые антраценовым маслом.

Газ далее проходит электрофильтр и поступает на установку сухой сероочистки, состоящую из 16 башен (4 группы по 4 башни), размеры башен: диам. 4,8 м, высота 11 м; в каждой башне 8 полок с двумя слоями очистной массы толщиной 45 см. Дано описание компрессорных станций с установками для осушки газа и удаления нафталина под давлением. Отмечается механизация транспортных операций на складах угля и кокса, управление которыми ведется с помощью телекоммуникации из центрального поста. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 48016.

Н. Гаврилов

79022. Новые вертикальные камерные печи на газовом заводе в Анкаре (Турция). Цанкль (Moderne Vertikalkammerofenanlage für die Türkei. Zankl Wilhelm), *Gas- und Wasserfach*, 1957, 98, № 41, 1184—1187 (нем.)

При расширении газового з-да сооружены две вертикальные камерные печи, имеющие каждая по 5 камер с загрузкой 3 т, обогреваемые коксом. При испытании на зонгуладском угле с ~15% золы выход газа составил 595,9 м³/кг чистого угля, теплотворность газа 4200 ккал/м³. Максим. суточная производительность 29 387 м³ газа.

Н. Гаврилов

79023. Описание коксовой установки в Дургапуре (Индия). Шула (Beschreibung der Kokereianlage Durgapur der Westbengalischen Regierung in Indien (unter besonderer Berücksichtigung der Kohlenwerkstoffanlage). Choulat Gustav), *Gas- und Wasserfach*, 1957, 98, № 47, 1173—1178 (нем.)

Установка строится фирмой ФРГ Штиль. Производительность 1500 т сырого угля в сутки. Н. Гаврилов

79024. Новый экспериментальный газовый завод в Партингтоне. Деларозьер (La nouvelle usine à gaz de Partington. Delarozière F.), *J. usines chimiques*, 1958, 82, № 5, 218 (франц.)

Сообщаются некоторые технологич. данные по оборудованному эксперим. газовому з-ду, производительностью 198 000 м³ городского газа в сутки, на котором газ будет вырабатываться путем гидрогазифик. нефтяных масел (НМ), а в дальнейшем и углей. НМ гидролизуются водородом 90%-ной чистоты, получаемым газификацией НМ кислородом и водяным паром под давлением 28 кг/см² при 1370° с последующей катализ. конверсией СО с водяным паром и очисткой газа р-ром поташа по способу Бенфильда. Полученный водород нагревается и вводится под давлением в реактор с греетелем НМ. Вырабатываемый газ, теплотворностью 5700 ккал/м³, содержит, наряду с CH₄ с небольшим кол-вом C₂H₆, также ароматич. углеводороды, главным образом C₆H₆, удаляемые промывкой. Для получения стандартного городского газа добавляется азот.

Н. Гаврилов

79025. Реконструкция измерительной аппаратуры газопроводов на газовом заводе. Кристенсен (Spændende dage på århus gasværk. Kristensen Johs.), *Gasteknikeren*, 1956, 45, № 10, 157—160 (датск.)

79026. Пути развития и современное состояние газоснабжения в Дюссельдорфе (ФРГ). Шенк, Юнгблут (Entwicklung und gegenwärtiger Stand der Gasversorgung in Düsseldorf. Schenk Paul, Jungblut Vinzenz), *Gas- und Wasserfach*, 1958, 99, № 19—20, 437—446 (нем.)

Обзор развития газоснабжения города за 112 лет, в частности, после 1945 г. Отмечается расширение блоков камерных печей, сооружение 3 автоматизированных газогенераторов водяного газа по 75 000 м³ в сутки, при работе которых производительность водяного газа достигла 380 000 м³ в сутки и составила по отношению к угольному газу 1:1; реконструкция основных цехов з-да.

Н. Гаврилов

79027. Газгольдеры. Милбурн (Gasholders. Milbourn S. M.), Register Gas. Ind., 1956, London, 1956, 154, 156, 158 (англ.)

Кратко описаны современные типы газгольдеров; приведены ф-лы для их расчета. О. Кальницкий

79028. Установка для переработки гильсонита. (New Cilsonte refinery.—), Gas World, 1958, 147, № 3834, 304—307 (англ.)

Описана новая установка в Колорадо (США) для переработки гильсонита на нефтепродукты, на которой осуществляется процесс крекинга и коксования гильсонита с целью получения легких топлив и кокса. Установка дает в сутки 275 т качеств. металлургич. кокса и 200 м³ высокооктанового бензина. Приведена схема технологич. процесса. А. Кузьмина

79029. Влияние материала засыпки при обжиге на качество электроно-угольных изделий. Крылов В. Н., Приставакин Ф. М., Сб. студ. работ. Ленинград. технол. ин-т им. Ленсовета. Л., 1956, 86—89

Установлено, что углеродистые засыпки ухудшают, а засыпки из шамота или кварцевого песка, а также из смесей их с антрацитом или литейным коксом, улучшают качество электродной продукции.

Н. Гаврилов
79030. Опыт работы сероочистного цеха. Райхман А. Г., Сообщ. Гос. союз. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1956, вып. 17, 115—120

Описаны мероприятия, осуществленные в сероочистном цехе Днепропетровского коксохим. з-да, пущенном в 1953 г., в результате которых понизилось содержание H₂S в очищ. газе (с 2,46 до 1,7%), улучшились степень очистки газа (с 84,8 до 90,5%) и выход плавленной S из уловленной (с 78,4 до 85,1%) и понизились расходные коэф. Г. Рабинович

79031. Очистка синтез-газа. Уэйпрайт, Кейн, Вильсон, Шейл, Ратуэй (Purification of synthesis gas. Wainwright H. W., Kane L. J., Wilson M. W., Shale C. C., Ratway J.), Industr. and Engng. Chem., 1956, 49, № 7, 1123—1133 (англ.)

Обзор методов очистки синтез-газа, получаемого из пылевидного угля на парокислородном дутье, от пыли, COS, H₂S и O₂ с помощью активированного угля, метанола (ректизол-процесс), щел. поглотителей.

Н. Кельцев
79032. Сухая сероочистка газа брикетированной рудой. Бекман (Droge gasontzaveling door geprepareerde massa. Beekman G.), Polytechn. tijdschr., 1957, A12, № 9—10, 215—217 (гол.)

В последние два года в Голландии построено несколько установок, работающих с очистной массой, формуемой с помощью связующего материала в брикеты diam. 10—12 мм; брикеты загружаются в башни слоем высотой 8—10 м без решеток. Слой обладает хорошей газопроницаемостью, благодаря чему без большой потери напора может быть допущена скорость газа > 100 мм/сек. Башни работают непрерывно; отработавшая масса удаляется по мере надобности порциями из нижней части башни, а в верхнюю часть добавляется соответствующее кол-во свежей массы.

Н. Богданов
79033. Вращающийся аппарат для промывки газа. Расмусон (Roterande gastvättare. Rasmuson Anders), Tekn. tidskr., 1956, 86, № 42, 981—982 (шведск.)

Для промывки газа применен аппарат (А), подобный горизонтально расположенному центробежному вентилятору. В роторе — сетчатой корзине — помещен слой насадки (15 мм кольца). Промывающая жидкость (ПЖ) вводится в центр А по неподвижной трубе или через вращающееся распределительное устрой-

ство. За счет центробежной силы на насадке образуется тонкий слой ПЖ, движущийся с большой скоростью. После прохождения через насадку ПЖ отводится из корпуса А снизу. Газ поступает через улитку корпуса, проходит через насадку (навстречу ПЖ) к центру А и оттуда выводится. На газовом з-де в Стокгольме установлено для улавливания бензола два таких А пропускной способностью по 30 тыс. м³/час; ротор имеет внутренний diam. 1,2 м, внешний 2,4 м, высоту 0,4 м, 200 об/мин; производительность А ~ 22 тыс. м³/час на 1 м³ насадки. На коксовом з-де в Германии работает А с пропускной способностью 25 тыс. м³/час; на нем улавливается ~ 70% бензола; потеря напора 100—200 мм H₂O. Намечена постройка еще двух А, одного — для улавливания аммиака, другого — для сероочистки. Н. Богданов

79034. О пересмотре стандартов на методы испытания твердых топлив. Волунтару (Privire retrospectivă asupra revizuirii standardelor pentru metode de analiză la combustibili solizi. Voluntaru A.), Standardizarea, 1957, 9, № 3, 132—134 (рум.)

Сообщается, что в 1956 г. были пересмотрены, дополнены или изменены принятые в РНР стандартные методики определения влажности, зольности, выхода летучих, серы и теплотворности твердых топлив. Рассматриваются внесенные изменения и приводятся соображения о дальнейшей работе по пересмотру существующих и составлению новых стандартов.

Г. Бонвеч
79035. Определение воспламеняемости твердых топлив — показателя, характеризующего их горение. Нелсон, Пилчер (Ignitibility testing as a measure of the burning characteristics of solid fuels. Nelson H. W., Pilcher J. M. Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, № FU-2, 7 pp.) (англ.)

Обзор методов определения т-р самовозгорания твердых топлив.

Н. Гаврилов
79036. Новые машины для разделки и измельчения проб угля. Пономарев И. В., Савран В. Я., Рожков В. А., Куркин Ю. П., Сб. информ. по обогащению и брикетир. углей, вып. 1, 1957, 53—58

Описание машин, разработанных ин-том ВНИИ-Углеобогащения: машины для разделки лабор. проб для анализа, двух лабор. молотковых дробилок для измельчения угля до крупности 0—3 мм и 0—0,24 мм, лабор. сушильной установки для сушки проб до воздушно-сухого состояния потоком ИК-лучей.

М. Пасманик
79037. Полуавтоматические аппараты для быстрого определения содержания влаги в углях. Санович А. М., Сб. информ. по обогащению и брикетир. углей. Вып. 1, 1957, 59—63

79038. Проба на испаряемость для дорожных смол. Дьюхерст, Дедман (An evaporation test for road tars. Dewhurst J. R., Deadman A. L.), Chemistry and Industry, 1956, № 36, 938—941 (англ.)

Старение смол в дорожном покрытии зависит от трех факторов: а) потери масел при испарении, в) окисления фенолов и других составляющих, с) полимеризации и кристаллизации. Описанный метод предназначен для измерения влияния потери масел. Пленка смолы подвергается в спец. приборе действию тока воздуха при 45° в течение 43 час., после чего определяют увеличение вязкости ее желобковым вискозиметром. Приведены описания и чертежи приборов.

А. Кузьмина
79039. Быстрые методы обнаружения примесей нефти и нефтепродуктов в каменноугольном креозотовом масле путем экстракции растворителями. Хейкс, Блум, Берч, Джентген (Rapid solvent extraction methods for detecting admixtures of petroleum or petroleum derivatives and coal tar creosote.

Heiks Ray E., Blum Samuel E., Burch Joseph E., Jentgen Richard L.), Proc. 51st Annual Meet. Amer. Wood-Preservers' Assoc., 1955, Washington, 1955, 18—25. Discuss., 26—28 (англ.)

Описан видоизмененный метод анализа креозотовых масел с применением селективного р-рителя β, β' -оксидипропионитрила (I). Сопоставлены данные многочисленных анализов креозотовых и нефтяных масел различного происхождения на примеси, нерастворимые в I, проведенных предложенным способом и с применением системы триэтиленгликоль — фурфурол.

Э. Тукачинская

79040. Колориметрическое определение германия в аммиачной воде. Такано, Сайто (Takano Shigenori, Saito Kiyoshi), Кору тару, Coal Tar, 1955, 7, № 10, 2—6 (японск.)

79041 К. Совершенствование технического контроля коксохимического производства. Сб. статей. Ред. Диденко В. Е. М., Metallургиядат, 1958, 360 стр., илл. 12 р. 60 к.

79042 К. Вопросы химической переработки угля и получения из него жидкого топлива. Перев. с русск. Смирнов Н. И., Ли Де Эп, Минц Д. М., (Probleme de chimizare a cărbunelui și de fluidizare. Smirnov N. I., Li De Ep, Mint D. M. Trad. din limba rusă, București, Acad. R. P. R., 1955, 199 p., il., 5.40 lei), (рум.)

79043 К. Промышленные топki и применение горючих. Т. I. Луазон (Chauffage industriel et utilisation des combustibles. Tome I. Loison Roger. Paris, J. et R. Sennac, 1956, 323 p., ill., 4800 fr.), (франц.)

79044 Д. Некоторые вопросы расчета и конструирования кристаллизаторов и пресс-фильтров для нафталеновых фракций каменноугольной смолы. Тамари В. М., Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т хим. машиностр. М., 1958

79045 Д. Влияние химикалий на цвет и стойкость (химическую) продуктов переработки девонского сланца штата Айова (США). Болек (Effects of chemicals on color and durability of Iowa devonian shale products. Bauleke Maynard Paul.—Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1956), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, 31, № 3, 361—362 (англ.)

79046 П. Способ коксования или полукоксования торфа, дерева, бурого и каменного углей и камерная туннельная печь для осуществления этого способа. Бочановский (Sposób koksowania lub półkoksowania torfu, drewna, węgla brunatnego i kamiennego oraz tunelowy piec komorowy do wykonywania tego sposobu. Bocianowski Antoni). Польш. пат. 38383, 30.03.56

Патентуемый способ отличается тем, что топочные газы из печи подаются в нагреватель (Н) камеры перегонки (КП), в которой коксуемое топливо нагревается этими газами через стенку Н, а также в аналогичный Н камеры сушки (КС) и из него внутрь КП, благодаря чему сушка топлива осуществляется в КС путем прямого и косвенного нагрева. Камерная туннельная печь для этого процесса отличается тем, что состоит из КС и КП, разделенных дверцами; в КС установлен Н, обогреваемый топочными газами из топki, помещенной под подом КП; эти газы топki проходят сначала по центральному каналу, а затем по 2 боковым, причем все эти каналы имеют шиберы, управляемые снаружи печи, для регулирования газовых потоков по Н как КС, так и КП. Н и КП могут быть выполнены в виде трубопроводов из жести, соединенных с находящимися под подом КС каналом топочных газов.

К. З.

79047 П. Печь для непрерывной перегонки каменистых углей. Врис (Furnace for continuously distilling bituminous coal. Vries Herman Doederus de). Пат. США 2768943, 30.10.56

Печь представляет трубу с наружным обогревом со шнековым устройством для передвижения загружаемого угля от верхнего конца к нижнему.

Н. Гаврилов

79048 П. Способ получения городского газа, передаваемого на дальние расстояния. Данулат, Херберт, Корт (Verfahren zur Erzeugung eines für Stadt- oder Ferngaszwecke geeigneten Brenngases. Danulat Friedrich, Herbert Wilhelm, Kohrt Hans-Ulrich [Metallgesellschaft A.G.]). Пат. ФРГ 956225, 14.02.57

Способ состоит в том, что газы, получаемые при коксовании или газификации, после охлаждения до комнатной т-ры и отделения выпадающего конденсата подвергаются дальнейшему охлаждению, предпочтительно под давлением, до т-р (—10) — (—80°) и промываются полярным р-рителем, напр. метанолом, после чего полученный газ при атмосферном или повышенном давлении поступает на синтез Фишера — Тропша. В качестве последней ступени синтеза применяют метанрование на Ni-катализаторе.

Б. Энтлан

79049 П. Способ полукоксования угля, газифицируемого в газогенераторе. Ширенбек (Verfahren zum Schwelen von in einem Gaserzeuger zu vergasender Kohle. Schierenbeck Julius). Пат. ФРГ 1009752, 21.11.57

В отличие от пат. ФРГ 928063 (РЖХим, 1956, 72653) предложено часть образовавшегося в газогенераторе (Г) газа пропускать в нижнюю часть шведских шахт, а затем вместе с паро-газовыми продуктами, выделяющимися при полукоксовании угля в зоне шведских шахт, обогреваемой топочными газами подогревателя, вводить без охлаждения в соответствующую зону нижней части Г; т-ра в этой зоне должна быть достаточной для расщепления паров смолы, но не углеводородных компонентов газа. Необходимое для термической конверсии паров смолы тепло может быть получено добавлением в дутье O_2 или подогревом возвращаемого газового потока или дутья. Дается схема.

Н. Гаврилов

79050 П. Метод газификации твердого топлива. Уокер (Method for gasification of solid fuels. Walker Scott W.) [Stanolind Oil and Gas Co.]. Пат. США 2770536, 13.11.56

По предложенному методу углеродсодержащее топливо, измельченное до размера 3—100 меш, подается паром высокого давления в камеру, куда по особому каналу вводится кислород. Т-ра в зоне горения 1200—1900°, время пребывания частиц топлива обеспечивает выгорание их на 50—75%.

Н. Гаврилов

79051 П. Периодический процесс производства водяного газа. Гёбель, Кронхер (Verfahren zur periodischen Wassergaserzeugung. Goebel Max, Kronacher Hermann) [C. Otto & Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 939525, 23.02.56

Процесс произ-ва газа в газогенераторе с неподвижным слоем топлива, колосниковой решеткой для механич. выгрузки шлака, последовательно включенной регенеративной камерой с котлом-утилизатором, через который проходят как дутьевые газы, так и водяной газ, отличается тем, что горячее дутье производится в направлении снизу вверх, с последующим дожиганием дутьевых газов в регенераторе и использованием их физ. тепла в котле-утилизаторе; водяной пар движется сверху вниз. Перед подачей в газогенератор водяной пар подвергается перегреву в регенераторе пропусканием через него части водяного газа. Значительная часть физ. тепла полученного водяного газа

поглощается слоем шлака на решетке, а остальное — используется в котле-утилизаторе. Дана схема установки.

М. Пасманик
79052 П. Способ одновременного получения богатого и бедного газов из твердых топлив. Хютнер, Руммель (Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Starkgas und Schwachgas aus festen Brennstoffen. Hüttner Rudolf, Rummel Roman) [Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A.-G.] Пат. ФРГ 950317, 04.10.56

Способ одновременного произ-ва двух видов газов на установке с циркулирующим твердым теплоносителем (Т), в которой образующийся кокс газифицируется с получением бедного газа, отличается тем, что процесс газификации (ПГ) ведется при т-ре, превышающей т-ру Т, нагреваемого теплом бедного газа. В ПГ к коксу можно добавлять твердое или жидкое топливо и вести процесс с получением шлака в жидком состоянии. Весь процесс можно вести так, что только часть физ. тепла бедного газа используется для нагрева Т, а остальное тепло идет на подогрев воздушного дутья и другие цели. Для осуществления процесса может быть применен газогенератор с вращающимся слоем жидкого шлака. Пример. Из 1 т бурого угля с влажностью 2% получается 305 нм³ богатого газа (после отмывки от СО₂ 223 нм³ с теплотворностью 5180 ккал/нм³) и одновременно 2500 нм³ бедного газа с теплотворностью 1225 ккал/нм³. Приведены схемы.

И. Марьясин
79053 П. Газификация и полукоксование многозольных топлив. Хубман (Verfahren zum Vergasen und Schwelen von aschenreichen Brennstoffen. Hubman Otto) [Metallgesellschaft A.-G.] Пат. ФРГ 942706, 3.05.56

Патентуется периодич. процесс газификации и полукоксования многозольных топлив, напр. сланцев, в вертикальной цилиндрич. шахте, с отводом паровых продуктов снизу, отличающийся тем, что топливо загрузается в шахту двумя или несколькими слоями, причем крупность кусков с верхних слоев к нижним убывает. Пример. 1-й верхний слой высотой 3 м содержит куски 50—100 мм; 2-й слой высотой 2 м 10—50 мм; 3-й слой высотой 1 м 0—10 мм.

И. Марьясин
79054 П. Подземная газификация угля. Вильямс (Verfahren zum Untertage-Vergasen von Kohle. Williams Frank Archer) [Minister of Fuel and Power] Пат. ФРГ 949519, 20.09.56

Патентуемый способ отличается тем, что для предотвращения проникновения газов через слой золы, скапливающейся в нижней части горизонтального канала в пласте угля, в канал через одну из вертикальных скважин заливается вода и поддерживается в нем на таком уровне, чтобы обеспечивался надлежащий контакт дутьевого потока с газифицируемым углем, но не снижалась эффективность процесса. Приведены схемы.

И. Марьясин
79055 П. Способ гидрогенизации угля. Селлерс (Process for the hydrogenation of coal. Sellers Frederick Burton) [Texaco Development Corp.] Пат. США 2753296, 03.07.56

Тонкоизмельченный уголь с размером частиц 2,4—0,07 мм смешивается в смесителе с водой и катализатором. Жидкая суспензия проходит через нагревательную зону, где вследствие испарения воды и возникновения турбулентного потока частиц происходит дальнейшее измельчение их до размера < 20 меш. Взвесь поступает затем в сепаратор, где отделяется от пара; остаток замешивается с тяжелым маслом гидрогенизации в пасту, которая подвергается в реакторе гидрогенизации в обычных условиях.

М. Павловский

79056 П. Приспособление для разгрузки газоочистной массы из корзины. Гунтерман (Vorrichtung zum Austragen der in den aus der Turmreinigeranlage herausgeführten Einsatzkörben befindlichen Reiniger Masse. Gunterman Wilhelm) [Pintsch Bamag A.-G.] Пат. ФРГ 962108, 18.04.57

В корзине, применяемой для выноса газоочистной массы и содержащей несколько слоев ее, установлена центральная труба, состоящая из отдельных частей, которые можно вынимать для разрыхления и выемки массы. Над центральной шахтой расположена поперечина, снабженная ножами, скребками и лопастями для выемки. Поперечина может вращаться на валу, который может опускаться и подниматься.

М. Пасманик

См. также: Применение углей 78058. Оборудование углехим. з-дов 77902. Техника безопасности на углехимич. з-дах 78207

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редактор **М. О. Хайкин**

79057. Оптическая активность, плотность и молекулярный вес масляных фракций нефтей Саратовского месторождения. Сообщение V. Коваленко Н. И., Григорьева Т. А., Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1957, 56, 129—138

Изучена оптич. активность (ОА) масляных фракций нового образца нефти саратовских месторождений; определены угол вращения плоскости поляризации (α), плотность и мол. вес фракций при трех различных конц-ях их в р-ре. Установлено, что в тяжелых фракциях наблюдается закономерное изменение ОА в зависимости от $t_{\text{ср}}^{\circ}$ кипения; величина

$\alpha_{\text{макс}}$ имеет наименьшее значение (0,98°) из всех нефтей изучаемых месторождений. Использованные для ослабления окраски высококипящих масляных фракций нитробензол и хлороформ значительно повышают вычисленный для чистой фракции угол вращения плоскости поляризации; ОА проэкстрагированного нитробензолом продукта в ~ 2,5 раза превышает ОА масляной фракции. Сообщение 4 См. РЖХим, 1958, 51568.

А. Вавилова

79058. Нефтехимическая промышленность Великобритании. Волков М. Я., Химия, технол. топлив и масел, 1958, № 5, 69—72

79059. Автоматическое регулирование производственных процессов в нефтеперерабатывающей промышленности. Де-Эно (L'industrie de raffinage du pétrole et la régulation automatique. De Henau G.), Rev. Soc. roy. belge ingrs et industriels, 1957, № 4, 155—172 (франц.)

Кратко рассматриваются физ.-хим. процессы, протекающие при переработке нефти (дистилляция, каталитич. крекинг и пр.) и обсуждаются методы контроля, необходимые для их правильного осуществления. Указываются различные приборы, служащие для измерений рН, т-ры, давления и т. д. Описываются современные европейские установки автоматич. регулирования процессов нефтепереработки и приводятся наблюдения из практики США и Канады.

Г. Бонвеч

79060. Экономика строительства бензиновых установок. Мак-Гонагилл (Bank loans on gasoline plants. McGonagill Frank E., Jr), J. Petrol. Technol., 1958, 10, № 2, 13—16 (англ.)

Рассматриваются различные факторы, касающиеся

экономики проектирования строительства и эксплуатации бензиновых установок с точки зрения субсидирующей финансовой организации. М. Стецовская

79061. Новое в технике испытания материалов на нефтеперерабатывающих заводах. Шервуд (Alcune novità nella tecnica delle prove non distruttive materiale di raffineria. Sherwood P. W.), Riv. Ital. petrol., 1957, 25, № 288, 33—36 (итал.)

Обзор электрич., магнитных, радиографич. методов, а также методов с применением ультразвука, вошедших в употребление на нефтезаводах для контроля качества материалов установок (перегонных колонн, теплообменников и т. п.). Е. Покровская

79062. Ремонтные работы на нефтезаводе. Ньютон (Maintenance in an oil refinery. Newton Bert E.), Petrol. Engr, 1957, 29, № 5, C—11—C—15 (англ.)

Приводятся данные по организации ремонтных работ на нефтеперерабатывающем з-де средней мощности, т. е. з-де, перерабатывающем 7—8 тыс. т нефти в сутки с выработкой нормального ассортимента продуктов. Кратко характеризуется порядок проведения обычных и аварийных ремонтных работ, а также организация службы контроля коррозии и эрозии.

Т. Мухина

79063. Паровые спутники трубопроводов нефтезаводов. Лонг (How to steam trace refinery piping. Long J. Frank), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 7, 187—191 (англ.)

Продуктовые, сырьевые, водяные и прочие трубопроводы значительной протяженности прокладывают с паровыми спутниками, в общей изоляции. Для обогрева коротких трубопроводов применяют горячую воду или при наличии дешевой электроэнергии — электрообогрев. Рекомендуются давление обогревающего пара 0,7—1,4 атм, предпочтительно 1—2 атм. Для паровых спутников рекомендуются медные или стальные трубы диам. 6—12 мм. Кол-во спутников зависит от диаметра обогреваемого трубопровода и варьирует от 1 до 4. Приведен график для выбора диаметра конденсатной линии, в зависимости от размера конденсационного горшка, давления в конденсатной линии и ее протяженности.

С. Розеноер

79064. Стандартизация резервуаров для нефтяных углеводородов. Пле-Бопре, Делано (Normalisation des réservoirs d'hydrocarbures. Plé-Beaupré M., Delanos P.), Courrier normalis, 1957, 24, № 133, 29—40 (франц.)

Очерк включает ряд предложений Европейской Федерации конструкторов нефтяного оборудования (FECER) по стандартизации различных емкостей для нефтяных продуктов.

Г. Бонвеч

79065. Применение счетно-решающей машины в нефтепереработке. Кинг, Данбар (Computer applications in petroleum refining. King C. G., Dunbar G. D.), Canad. Chem. Process., 1956, 40, № 4, 92, 96, 98; Oil in Canada, 1956, 8, № 27, 80, 82, 84, 86, 90, 92 (англ.)

Применение счетно-решающей машины в нефтепереработке иллюстрируется примером расчета стоимости ректификационной колонны.

В. Шекин

79066. Противоатомная защита на нефтеперерабатывающих заводах. Келлогг (Atomic defense in the oil refinery. Kellogg Dimitri A.), Petrol. Engr, 1955, 27, № 11, C8—C8 (англ.)

79067. Результат исследования обезвреживания нефтей импульсным методом на модернизированной полузаводской установке. Джуварлы Ч. М., Климова Н. В., Докл. АН АзербССР, 1955, 11, № 11, 769—775 (рез. азерб.)

79068. Газы крекинга, их состав. Новелла-Морено (Gases de craquing. Producción y composicion.

Novella Moreno Jose), Combustibles, 1957, 17, № 93, 309—321 (исп.)

Приведено описание различных процессов крекинга, применяемых в нефтяной пром-сти, и дается состав получающихся газов. Библи. 37 назв. Н. Богданов

79069. Установка для крекинга. Райс (Cracking unit. Rice L. F.), Petrol. Process., 1957, 12, № 7, 108—110 (англ.)

Описана установка каталитич. крекинга системы «ортофлор» на нефтеперерабатывающем з-де в Деваре. Сырьем для крекинга служит смесь газойлей прямой гонки и крекинга нефтяных остатков. На установку поступает (в м³ в сутки): свежая загрузка с уд. в. 0,914—9200, рисайкл с уд. в. 0,934—7000. В результате крекинга получается: пропан 29,5 т/час, бутан 1250 м³ в сутки; бензин с уд. в. 0,752—4620 м³ в сутки; легкий газойль с уд. в. 0,908—2690 м³ в сутки; мазут с уд. в. 1,037—258 м³ в сутки; кокс 23 т/час. Приведена система установок.

В. Келькин

79070. Дискуссионные замечания по «изо-плюс»-процессу получения бензина с октановым числом ≥ 100 .— (Diskussionsbemerkungen zu «Iso-Plus» — ein neues Verfahren zur Herstellung von Benzin mit OZ 100 oder höher.—), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 12, 873 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 12541

79071. Изомат-процесс получения высокооктанового топлива. Нордберг, Арнольд (Higher octanes by the isomate process. Nordburg William S., Arnold Robert C.), World Petrol., 1956, 27, № 8, 68—70, 73 (англ.)

79072. Получение ароматических углеводородов методом платформинга. Чэнь Ин-у, Дин Ши-син, Ян Я-шу (Chen Ying-wu, Ting Shi-hsing, Yang Yan-shu), Жаньяо сюэбао, Acta focalia nica, 1957, 2, № 4, 287—299 (кит.; рез. англ.)

Исследовалось влияние переменных процесса на выход ароматич. углеводородов из фракции прямогонного бензина, содержащей 48% фракции нафтенов, которая ароматизировалась над катализатором платформинга при 430—510°, давл. 30—50 атм, объемной скорости 1,58—6,32 и мол. отношении H_2 : фракция = 4:1—10:1. Результаты показали, что скорость образования ароматич. углеводородов коррелирует с переменными работы в соответствии с ур-нием 2-го порядка: $r = r_0(1 - bx)^2$, где x — выход ароматич. углеводородов, на загрузку (вес.%), а r_0 и b — константы.

А. Некрасов

79073. Термодинамический расчет степени ароматизации нафтенов при каталитическом реформинге. Тревиссо (Sulla resa termodinamica di aromatizzazione da nafteni nel reforming catalitico. Trevisso Carlo), Metano, 1956, 10, № 1, 3—13 (итал.)

Для рассмотрения взяты следующие типичные для промышленных условий исходные данные: сырье с содержанием суммы нафтенов $C_6 + C_7$, $c = 50$ мол. %, при переменном значении мол. доли нафтенов C_6 (n_C)

в этой сумме (от $n_C = 0$ до $n_C = 1$); $T = 723^\circ K$; $p = 20$ атм.

Процесс состоит из р-ций 1) дегидрогенизации или ароматизации: циклогексан (I) $\rightleftharpoons C_6H_6 + 3H_2$; метилциклопентан (II) $\rightleftharpoons C_6H_6 + 3H_2$; метилциклогексан (III) $\rightleftharpoons C_6H_6 + 3H_2$; диметилциклопентан (IV) $\rightleftharpoons C_6H_6 + 3H_2$ и 2) изомеризации: I \rightleftharpoons II; III \rightleftharpoons IV. Относительные величины выходов бензола и толуола и их суммы определяются соотношением скоростей р-ций или относительными величинами их констант равновесия. Вычисленные значения констант использованы при составлении системы ур-ний, связывающих выходы ароматич. в-в с составом смеси до начала р-ции и во время нее при равновесных условиях.

Г. Левина

№ 23

79074. Применение каталитического реформинга на бензиновом заводе фирмы **Dorchester Corp.** (Техас США). Эскел, Уоррелл (Why dorchester will add catalytic reforming. Eckel J. G., Worrell G. R.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 4, 146—148 (англ.).

Рассматривается технико-экономич. эффект применения процесса катформинга в сочетании с юнифайингом, причем указывается, что капитальные затраты по строительству этих установок при помощи произ-ва 150 м³ в сутки окупятся в 1,3 года. Ю. Голынец

79075. Исследование процесса реформинга с катализатором $\text{MoO}_3\text{Al}_2\text{O}_3$. Вильсон, Ден-Хердер (Reforming studies with molybdena-alumina catalyst. Wilson J. L., Den Herder M. J.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part 1, 305—308 (англ.).

Полученные в результате проведенной эксперим. работы данные предлагаются для использования в процессе реформинга, для разработки катализатора и подбора нового промышленного катализатора, а также для руководства при конструкции и подборе условий для работы в промышленных масштабах.

А. Некрасов
79076. Каталитический риформинг крекинг-флегмы в присутствии комплексных соединений хлористого алюминия. Алиев Ш. Б., Давтян Е. Г., Азерб. политехн. инст. эсэрдери, Тр. Азерб. политехн. ин-та, 1958, вып. 3, 5—12

При крекинге флегмы (керосин) полученной после крекинга газойлевых и соляровых фракций крекинг-заводов, с применением комплексных соединений в качестве катализатора выход низкокипящих компонентов составляет 77% на сырье. Полученный бензин содержит больше ароматич. углеводородов, чем бензин, полученный путем крекинга с AlCl_3 , и имеет октановое число ~ 76 (без ТЭС). Из резюме авторов

79077. Проблемы алкилирования. 5. О работе с разным сырьем. Рисен (Blitzing alkylation problems. 5. Tips on handling unit charge. Resen Larry), Oil and Gas J., 1957, 55, № 22, 93—94

Обсуждаются вопросы работы при наличии в сырье амиленов, обработки сырья с повышенным содержанием углеводородов C_8 , снижения продолжительности ремонта, а также ухудшения работы установки по очистке сырья. Сообщение 4 см. РЖХим, 1958, 55192.

А. Равикович
79078. Легкая и глубокая каталитическая дегидрогенизация ароматической нефтяной фракции C_8 . Корсон, Хейнцелман, Павлик (Shallow and deep catalytic dehydrogenation of petroleum C_8 — aromatic fraction. Corson B. B., Heintzelman W. J., Pavlik F. J.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 4, 621—622 (англ.).

При дегидрогенизации с промышленным катализатором 1707 состава (%): MgO 72,4, FeO 18,4, K_2O (в виде карбоната) 4,6 и CuO 4,6(1) синтетич. смеси, содержащей (%) этилбензола 65, м-ксилола 24 и п-ксилола 11 (2) образца ароматич. фракции C_8 (из которой был отогнан о-ксилол) и содержащей (%) 68 этилбензола, 12 м-ксилола, 10 п-ксилола и 10 парафинов был получен стирол. Дегидрогенизацию вели при атмосферном давлении и т-рах 575, 650, 700° в течение 22 час. Дегидрогенизация смеси (1) дала за проход 45 и в конечном итоге 94% стирола. При более жестких условиях дегидрогенизации понижается кол-во H_2 в отходящем газе, повышается кол-во CO , а CO_2 остается постоянным. Кол-во C_2H_2 и газообразных парафинов незначительно. При дегидрогенизации смесей, в которые введен парафин, выходы стирола почти не меняются.

А. Некрасов
79079. Планирование и расчет оборудования завода дегидрогенизации (нефтяного сырья) под высоким давлением. 4. Морикава, Такаки, Коацу гасу кё-

кайси, J. Soc. High Pressure Gas. Ind. 1956, 20, № 2, 13—19 (японск.).

Сообщение 3 см. РЖХим, 1957, 12935

79080. Преимущество алкилирования с HF. Опп (Why cosden chose HF alkylation. Modern plant operates on mixed feed, uses horizontal contactors. Orr A. R.), Oil and Gas J., 1955, 54, № 13, 102—104 (англ.).

Приведена технологич. схема новой установки для фтористоводородного алкилирования, сооруженной фирмой Cosden Petroleum Corp. Ю. Х.

79081. Качества котельных топлив в связи с современными методами нефтепереработки. Хейманн (Heizölqualitäten — im Hinblick auf neuzeitliche Rohölverarbeitungsverfahren. Heymann Rudolf), Haustechn. Rundschau, 1958, 57, № 4, 98—100 (нем.).

79082. Нефть как сырье для получения городского газа в Швеции. Линдгрэн (Olja som råvara för svensk stadsgas? Lindgren Claes), Tekn. tidskr., 1957, 87, № 2, 33—36 (шведск.).

Обсуждаются перспективы использования нефти для произ-ва городского газа на газовых з-дах с горизонтальными и вертикальными ретортами. С. Гордон

79083. Получение газа из нефтяного сырья над никелевыми катализаторами. Ямамото, Морита, Симода, Укаи, Уи (Yamamoto Ken-ichi Morita Yoshiro, Shimoda Yukio, Ukai Hidekarzu, Ui Kunio), Korē karaku даасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 1, 43—47 (японск.).

Изучалась пригодность 27 осажденных никелевых катализаторов (К) для получения газа из нефтепродуктов (тяжелого масла и керосина). Найдено, что к. п. д. газификации в случае применения К на носителях основного характера выше, чем на К с нейтр. и кислым носителем. Активность К на основном носителе (клинкер $\text{MgO} + 5\%$ бентонита, содержание MgO 81,6%) максимальна при содержании Ni 2,4%. Содержание CO_2 в газе пропорционально активности К; в первый период работы К образуется повышенное кол-во CO_2 ; в случае применения в качестве К чистой MgO с 20% бентонита при 850° в первые 30 сек. газ содержит 58,6% CO_2 ; сделан вывод, что NiO восстанавливается в первый период работы К. К на основе доломита обладают хорошей активностью; на К с 4,4% Ni на доломитовом кирпиче (CaO 40%, MgO 40%, Fe_2O_3 3%, SiO_2 8—14%) при 850°, отношении пар: сырье (П:С) = 1,2 (по объему), объемной скорости по смеси 1,1 из 1 мл тяжелого масла получили 1253 см³ газа с теплотворностью 6147 ккал/м³. На всех К при т-ре > 850° увеличение П:С с 1:1 до 1:2 существенно не изменяет кол-ва и состава образовавшегося газа. После пропускания через К в течение 10 мин. газа, содержащего H_2S , кол-во полученного газа в результате отравления К падает, но возрастает его теплотворность, так что к. п. д. остается на прежнем уровне. После регенерации выжиганием выход газа не достигает прежнего уровня. По истечении 40 мин. работы К на основе MgO с содержанием Ni 3,8% при 900° и объемной скорости 1 активность К резко падает (образование газа из мл сырья падает с 1280 до 800 см³) из-за отложения кокса, и регенерация не восстанавливает активности К. Кол-во отлагающегося кокса возрастает с повышением т-ры. Для определения температурной устойчивости через ряд К при различных т-рах (850, 950, 1050, 1200°) пропускали в течение 4 час. воздух, пар или смесь пара с керосином; затем на К проводили конверсию тяжелого масла при 850°, объемной скорости 1, П:С = 1:1. Оказалось, что в случае пропускания воздуха наибольшей устойчивостью обладают К на Al_2O_3 и доломите. После пропускания пара активность К на основе доломита резко падает; пропускание пара в

смеси с керосином влияет мало. К на основе Al_2O_3 устойчивы при предварительном пропускании пара.

Ю. Ермаков

79084. Опыт производства высококалорийного масляного газа в Гонолулу. Тагг, Джой (Honolulu gas' experiences with high Btu oil gas. Tuggle George B., Joy Paul C.), GAS (USA), 1957, 33, № 4, 42—49 (англ.)

Описан опыт расширения городского газового 3-да с переводом его на выработку нефтяного газа повышенной теплотворности (7600 ккал/м^3), который перед поступлением в сеть разбавляется воздухом. Отмечены мероприятия по деэмульсации смолы, загрязненной сажевыми частицами, по совершенствованию конструкции форсунок для сжигания деэмульгированной смолы и по переустройству нижней части газогенераторов с целью устранения газовых мешков и зон с пониженной скоростью газа, которые вызвали образование сажи в газогенераторах.

П. Коржев

79085. Процесс получения дешевого газа, заменяющего природный газ. Старк (Typical application of a process for the production of a low-cost gas as a substitute for natural gas. Stark Virgil), Gas J., 1958, 294, № 4944, 135—138, 141—142 (англ.)

Краткий обзор и технико-экономич. оценка способов произ-ва заменителя природного газа из нефтяного сырья, включая процесс последующего гидрирования нефтяного газа, позволяющий повысить долю газа-заменителя в смеси с природным газом с 50 до 62%. Отмечается, что при этом процессе экстракции высших углеводородов получают побочные продукты: этилен, пропилен, бензол, толуол, бутиленбутидиеновая и пентациклопентадиеновая фракции; уд. вес. газа при этом снижается с 0,86 до 0,69. Библ. 20 назв.

Н. Кельцев

79086. Топки и горелки. Шрамм (Combustion systems and burners: II. Schramm H. W.), Industr. Heat., 1956, 23, № 7, 1396, 1398, 1400, 1402, 1404, 1406, 1408 (англ.)

Обзор.

З. В.

79087. Удаление меркаптанов из бензина. Фудзита, Огава, Такасима, Йосимура, Какаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 4, 258—260 (японск.)

Исследовалось влияние различных факторов на извлечение меркаптанов из бензина смесью метанола с водн. р-ром NaOH при смешении бензина и экстрагирующего агента (ЭА) с помощью эжектора. Определяли содержание меркаптанной S и H_2S в бензине до (C_0) и после (C_1) экстракции. Степень экстракции (СЭ) вычисляли по ф-ле $C_0 = 1 - C_1 : C_0$. Сырье в эжектор подавали под давл. 1 кг/см^2 ; увеличение давления подачи до 2 кг/см^2 ; почти не влияло на СЭ, но ухудшает отстаивание смеси после эжектора. Изменение кол-ва ЭА с 2 до 10% (по отношению к бензину) мало влияло на СЭ. Экономически целесообразно добавлять 3—5% ЭА. При простом перемешивании ЭА с бензином получают значительно худшие результаты; увеличение конц-ии р-ра NaOH влияет в этом случае более резко. Повышение т-ры мало влияет на результаты экстракции. При обработке бензина с начальным содержанием меркаптанной S $0,0161\%$ после отстаивания 1 час содержание S снизилось до $0,0004\%$ и по истечении суток — до $0,0001\%$. При однократной экстракции в оптимальных условиях (давление подачи 1 кг/см^2 , соотношение метанол:45%-ный р-р NaOH = 1:1, кол-во ЭА 3—5% по объему) СЭ достигает 0,97—0,98. При повторной экстракции полученного бензина свежим ЭА содержание S еще более снижается (СЭ при повторной экстракции 0,5—0,783).

Ю. Ермаков

79088. Каталитическое обессеривание газойля. Сиба, Оцука, Симидзу, Оки, Коацу гасу кёкайси,

J. Soc. High Pressure Gas Ind., 1956, 20, № 4, 1—5 (японск.)

Метод каталитич. обессеривания газойля под давл. $20—40 \text{ кг/см}^2$.

Де Дак Ман

79089. Борьба с газовойделением при серноокислительной очистке нефтепродуктов, регенерации кислого гудрона и при окислении петролатума. Наттес А. М., Арустамова Ф. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та по техн. безопасности, 1956, вып. 9, 45—57

79090. Выделение сернистых соединений из масляных фракций нефти. Джемс, Стюарт (Separation of sulfur compounds from mineral oil fractions. J. L. James L., Stuart Archibald P.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 6, 943—946 (англ.)

Прокаливание в течение продолжительного времени при $600—700^\circ$ окиси алюминия значительно повышает ее активность как адсорбента при хроматографировании масляных фракций из парафинистой нефти над непрокаленной Al_2O_3 . Н-41 удаляется 54, а после прокаливания при 700° 93% S. Хорошие результаты по отделению сернистых соединений от ароматич. углеводородов получены с Ni—NiO, нанесенными на $SiO_2—Al_2O_3$. Это разделение происходит, по-видимому, как результат физ. адсорбции, что позволяет десорбировать сернистые соединения полярными десорбентами.

А. Некрасов

79091. Метод разделения термодиффузией жидких углеводородов. Дармоуа (La méthode de séparation par diffusion thermique dans les hydrocarbures liquides. Darmon Robert), C. r. Acad. sci., 1956, 243, № 3, 263—266 (франц.)

Показана возможность расчета длины колонны для термодиффузионного разделения даже для сильно отличающихся разделяемых в-в. Примененные ф-лы для для изучавшихся смесей значения, хорошо совпадающие с опытными данными.

В. Урбан

79092. Экстракционная система: мазут — дипропиленгликоль. Папа-Бланко, Ван-Уинка (Reduced crude oil-dipropylene glycol. Papa-Blanco F. F., Van Winkle Matthew), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 4, 703—706 (англ.)

Для извлечения из мазута, идущего на каталитич. крекинг, масляных фракций предложен селективный р-ритель — дипропиленгликоль. Опыты по извлечению, проведенные при 65 и 100° показали его полную пригодность. Описана методика извлечения. Результаты иллюстрированы в фазовых диаграммах.

А. Некрасов

79093. Активаторы для получения аддуктов мочевин. Ята, Мацуда, Когё какаку дзасю, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 2, 158—161 (японск.)

79094. Обработка газа нефтепереработки на газовой заводе Трекфлит в г. Гааге. (IV). Обработка газа нефтепереработки в непрерывнодействующих нечетных системах Вудаль-Дукхэм. Кемпен (De omzetting van raffinaderijgas op de gasfabriek Trekvliet in 's-gravenhage (IV). Kempen H. W. J.), Het gas, 1956, 76, № 6, 135—140 (гол.)

Часть III см. РЖХим, 1957, 75298.

79095. Битумы. Часть 2. Состав и физические свойства. Барт (Composition and physical properties. Part 2. Barth E. J.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 4, 118 (англ.)

Основными компонентами битума (Б) являются асфальтены (I), смолы (II) и масла (III). Для их разделения Б растворяют в бензоле и осаждают лигровым с низкой точкой кипения. I выделяют центрифугированием. К фильтрату добавляют адсорбент и отфильтровывают его; III извлекают, отгоняя р-ритель. Тип Б зависит от размеров частиц I, от его кол-ва, от содержания и природы II и III. Кроме указанных групп в Б может содержаться небольшое кол-во орга-

лит. э-т, нерастворимых в CS_2 и CCl_4 . Приведены физ. свойства важнейших типов Б. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 37523. М. Пасманик

79096. К статье Миклоша Шимона «Разжиженные и расплавленные битумы». Боромиса, Гашипар (Hozzájárulás Simon Miklós: «Hígított és folyékony bitumenek» cikkehez. Boromisza Tibor, Gáspár László), Mélyépítéstud. szemle, 1956, 6, № 3, 133—135 (венг.) РЖХим, 1958, 48079.

79097. Витумные эмульсии. Успехи в познании их свойств. 3. Устойчивость и стабильность битумных эмульсий. 4. Влияние на свойства битумных эмульсий состава и способа получения. Нюссель, Бус (Bitumen-Emulsionen./Neuere Fortschritte in der Kenntnis ihrer Eigenschaften. 3. Beständigkeit und Stabilität von Bitumen-Emulsionen. 4. Beeinflussung der Eigenschaften von Bitumen-Emulsionen durch die Art ihrer Zusammensetzung und Herstellung. Nüssel Hans, Buhs Albert), Bitum., Teere, Asph., Pechе und verw. Stoffe, 1956, 7, № 12, 444—449; 1957, 8, № 1, 15—17 (нем.)

Обсуждается вопрос о морозоустойчивости битумных эмульсий (БЭ) с эмульгатором — мылами таллового масла (ТМ). Показано, что морозоустойчивость БЭ зависит от увеличения кол-ва КОН в эмульгаторе при том же содержании ТМ и при определенном содержании КОН распад БЭ при замораживании может быть сведен к нулю. Морозоустойчивость БЭ может быть значительно улучшена, если 50% эмульгатора вносить дополнительно в уже приготовленную БЭ. Рассматривается механизм распада БЭ при соприкосновении с каменным материалом, влияние состава и способа приготовления БЭ (с тем же эмульгатором) на их свойства. Приведены кривые зависимости скорости распада БЭ и зависимости от размера битумных частиц БЭ от содержания КОН в мыле при постоянном кол-ве ТМ. Содержание ТМ в мыле до 0,8% максимально увеличивает время распада. Более интенсивно действующие машины дают значительно более дисперсные при той же рецептуре и, следовательно, более устойчивые БЭ. При учете всех возможностей можно получать БЭ с заданными свойствами. Начало см. РЖХим, 1958, 22727. А. Кузьмина

79098. Приготовление эмульсий в новой полустационарной установке. Эвентов И. М., Назаров В. В., Автомот. дороги, 1958, № 1, 9—11

Установка состоит из 2 битумных котлов, резервуаров для воды, лопастной мешалки для приготовления водн. р-ра эмульгатора, диспергатора для приготовления эмульсии и резервуара для готовой продукции. Для приготовления эмульсий применяют битум марки ВН-1 и ВН-2, древесный деготь и каустич. соду. Состав водн. р-ра эмульгатора (в %): воды 96,8; древесного дегтя 2,7; твердого едкого натра 0,48; вода должна быть умягченной.

А. Вавилова
79099. Мастики из природных и синтетических асфальтов. Тезорьере (Mastici d'asfalto naturali e sintetici. Tesorriere G.), Ingegnere, 1958, 32, № 2, 111—119 (итал.)

Исследованиями по выяснению различий в поведении мастик из природных и синтетич. асфальтов при воздействии на них различных факторов, а также в отношении явления старения выявлено значение характера битума и гранулометрич. состава инертного наполнителя. При этом установлено, что мастики из природного битума более пластичны и лучше переносят тепловые воздействия. Предложены нормативы, которым должны удовлетворять мастики в зависимости от области их применения. Н. Богданов

79100. Использование фазообменного метода для деминерализации битуминозного песка. Чандра-

сеохаран, Вейнгертнер (Application of the phase-exchange method to the demineralisation of Athabasca bitumen-sand. Chandrasekharan K., Weingaertner E.), J. Indian Inst. Sci., 1956, 38, № 3, A169—A176 (англ.)

Деминерализацию битуминозного песка, залегающего на берегах реки Атабаска в Канаде и содержащего 15% битума, проводили замешиванием с влажным торфом, а также с графитом и древесным углем с добавками воды. Из образовавшейся однородной пасты минер. в-ва вымывались водой соответственно в кол-ве 94,3; 97 и 65%.

Э. Левина
79101. Теплоемкость природного газа при постоянном давлении. Палиенко А. М., Тр. ин-та использования газа в коммуна. х-ве АН УССР, 1956, кн. 4, 93—103

На основе результатов эксперим. определения интегрального дроссель-эффекта для природного газа (с содержанием метана 98,3%, выполенного в интервалах т-ры 190—298° абс. и давл. 50—250 ат, вычислены теплоемкости газа при постоянном давлении.

А. Ровинский
79102. О значении цепных реакций при высокотемпературном крекинге этана. Бродский А. М., Калинин Р. А., Лавровский К. П., Титов В. Б., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 6, 1013—1016

Путем измерения активности различных продуктов крекинга смеси этана с добавкой CH_4 , меченого радиоуглеродом C^{14} , исследовалась доля цепной р-ции при крекинге этана в условиях т-р 770, 840 и 890°. С помощью алгебраич. и термодинамич. вычислений показано, что эта доля в суммарном процессе крекинга для рассматриваемого случая весьма мала.

А. Вавилова
79103. Экономичное выделение аммиака из природного газа. Данвуди, Филлипс (More ammonia with least investment. Dunwoody W. B., Phillips J. R.), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 12, 169—171 (англ.)

Приведены схемы и показатели трех систем получения аммиака из природного газа: аммиачного з-да обычного типа; аммиачного з-да Миссисипской хим. компании с метанатором при высоком давлении; з-да с метанатором при низком давлении и двухступенчатой конверсией СО. Последняя дает увеличение выпуска аммиака при уменьшении стоимости вложений и эксплуатационных затрат на 1 т продукции.

С. Розенор
79104. Использование природного газа для развития газоснабжения городов. Джордано (L'utilizzazione del gas naturale nei riflessi dell'evoluzione dell'industria del gas di città. Giordano Ivo), Gas (Ital.), 1956, 6, № 10, 288—291 (итал.)

См. РЖХим, 1957, 42186.
79105. Получение ацетилена из углеводородного сырья по процессу Эдигера. Андрусев (Préparation de l'acétylène à partir des hydrocarbures et le procédé Ediger. Andrussov Léonide), Chimie et industrie, 1956, 79, № 4, 432—438 (франц.; рез. англ., нем., исп.)

Описание процесса и установки Эдигера для получения ацетилена при электрокрекинге переменным током нефтяного сырья — гудрона, мазута и т. д. в жидкой фазе. Выходы C_2H_2 достигают 30—35% и C_2H_4 10—12%.

А. Некрасов
79106. Образование дисперсного углерода при термическом разложении углеводородов. Теснер П. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та природн. газов, 1958, вып. 3 (II), 34—63

Исследовались вопросы сажеобразования при различных скоростях газового потока, продолжительности процесса образования зародышей сажевых частиц,

скорости нагрева газа и сажеобразования в трубках малого diam. (3 и 10 мм).

79107. Топлива будущего для двигателей внутреннего сгорания. Кемпбелл (Looking ahead in fuels for automotive transportation. Campbell John M.), SAE Journal, 1957, 65, № 13, 41—52 (англ.)

Обзор последних достижений в области корреляции топлив и двигателей. Отмечая, что топливо преимущественно углеводородного состава будет продолжать оставаться наиболее подходящим для автотоплив, автор предвидит, что необходимо в будущем принять определенные предосторожности для наилучшего пополнения недостатка топлива и использования новых видов энергии.

79108. Исследование некоторых особенностей горения распыленных моторных топлив. Рубов Д. И., Свиридов Ю. Б., Изв. АН СССР, отд. техн. н., 1958, № 4, 133—137

Исследование процессов воспламенения и горения дизельного топлива, керосина и бензина показывает, что при низких т-рах определяющее значение в процессах воспламенения и горения имеет хим. процесс, развивающийся в однородном заряде, а в процессе горения — распространение «нормального» пламени; при высоких т-рах процесс воспламенения определяется смещением, а процесс горения — распространением диффузионного пламени; при средних т-рах (и задержках воспламенения) наблюдается быстрое, «взрывообразное» сгорание.

79109. О механических октановых числах. Чандлер, Инок (Once more about mechanical octanes. Chandler J. M., Enoch O. SAE Annual Meet., Preprints, 1956, № 684, 15 pp.) (англ.)

Механическое октановое число (ОЧ) двигателя зависит от конструкции двигателя и требований двигателя к ОЧ топлива, обеспечивающего бездетонационную работу. Рассматриваются факторы, оказывающие влияние на мощность двигателя при степени сжатия 9/1 — изменение угла опережения зажигания топлив с различными ОЧ (от 84 до 100). Оценивается влияние остаточного давления в цилиндрах и т-ры вводимой в цилиндры смеси при степенях сжатия от 8,75 до 10,0/1 на требования двигателя к ОЧ. Помимо более позднего зажигания эффективным средством для повышения механич. ОЧ двигателя является обогащение смеси.

79110. Опытный завод синтеза по методу Фишера — Тропша. Вейнгертнер, Дешпанде (Design of a Fischer-Tropsch synthesis pilot plant. Weingaertner E., Deshpande P. K.), J. Indian Inst. Sci., 1957, A339, № 4, A239—A247 (англ.)

79111. Применение топлив для газовых турбин при низких температурах. Стросон (Using turbine fuels at low temperatures. Strawson H.), Shell Aviat. News, 1955, № 210, 8—12 (англ.)

Эксплуатация топлива при низких т-рах вызывает, кроме замерзания в топливе воды, проблему извлечения топлива из бака и прокачки. Проблема забивки фильтра кристаллами льда разрешается подогревом топлива перед фильтром. Для обеспечения свободной прокачки топлива используются: 1. Подогрев топлива и изоляция баков 2. Создание механич. воздействия (напр., циркуляция топлива) с целью использования тиксотропных свойств топлива. Эти мероприятия позволяют применять топливо с т-рой начала кристаллизации —40°. 3. Работа на топливе с т-рой начала кристаллизации ниже миним. рабочей т-ры. 3. Саблина

79112. Инжекция топливной смеси в двигателях. Гатри (Fuel injection. Will it bring new gasoline patterns? Guthrie V. B.), Petrol. Process., 1957, 12, № 3, 59—62 (англ.)

Описываются принципы работы и преимущества при-

менения разрабатываемых тремя американскими фирмами инжекционных систем для двигателей пассажирских автомашин.

79113. Изучение выхлопных газов при работе этилированных и неэтилированных топливах. Моррисс, Болз, Гудвин (Smog chamber studies of unleaded vs. leaded fuels. Morriss F. V., Bolze Calvin, Goodwin John T., Jr), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 4, 673—676 (англ.)

Опыты по изучению воздуха, загрязненного выхлопными газами, поставленные в Лос-Анжелесе в смог-камерах, основанные на физ.-хим. и физиологич. определениях (раздражаемость глаз), показали, что этантилированный, ни галогенсодержащие добавки к нему не оказывают заметного влияния на общую загрязненность воздуха (углеводородами, альдегидами, окислами азота, окисью углерода).

79114. Еще раз об одном из новых направлений в производстве моторных масел. Семенидо Е. Г., Нефт. хоз-во, 1955, № 12, 55—60

Приведены данные о свойствах масел, загущенных полиизобутиленом.

79115. Теплопроводность масел. Цедерберг Н. В., Теплоэнергетика, 1957, № 2, 52—53

Приведены результаты эксперим. исследования теплопроводности масел (ТМ) и их смесей. Показано, что масла являются неассоциированными жидкостями. Предложена эмпирич. ф-ла для вычисления ТМ при разных т-рах.

79116. Взаимное влияние компонентов смазочного масла на стабильность к окислению. Джемс, Стюарт, Шнейдер (Interrelated effects of oil components on oxidation stability. Jezl James L., Stuart Archibald P., Schneider Abraham), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 6, 947—950 (англ.)

Показано, что ароматич. углеводороды (У) смазочных масел (М) минимум с 2 конденсированными циклами являются естественными ингибиторами (И) окисления М. Стабилизирующее действие усиливается с возрастанием числа ароматич. циклов. Так же И являются парафиновые У и S-соединения. Последние, по-видимому, усиливают эффект ди-трет-бутил-п-крезола. Моноциклич. ароматич. У отрицательно влияют на эффект стабилизаторов так же, как и N-соединения, в особенности основного характера. А. Некрасов

79117. Дизельное масло из сернистых нефтей. Голнев П. М., Стандартизация, 1958, № 2, 47

Сообщается, что дизельное масло (вырабатываемое из сернистых нефтей восточных районов СССР с добавкой присадки ЦИАТИМ-339 по своим свойствам, а также по результатам длительных испытаний на тракторах ДТ-54, не уступает маслу из баканских нефтей.

79118. Влияние глубины очистки энергетических масел на способность их образовывать водорастворимые кислоты в начале старения. Иванов К. И., Михельсон А. Я., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 10, 34—41

Исследовано колич. изменение способности к образованию водорастворимых к-т в начале старения трансформаторных и турбинных масел в зависимости от глубины серноокислотной очистки. Исходные дистилляты: а) трансформаторный из смеси балаханской масляной и романинской нефтей (Н) с добавлением до 20% дистиллята бузовинской нефти, б) трансформаторный из смеси амбенских масляных Н (низкоокисляющие малопарафинистые Н нафтенного типа), в) трансформаторный из арчединской угленосной (У) турбинный из смеси балаханской масляной и романинской Н. Дистилляты очищали H₂SO₄ (93,5%) порциями по 3 вес.% на дистиллят. Установлено, что во-

исследованные дистилляты и полученные из них масла образуют в начальной стадии старения водорастворимые к-ты летучие и нелетучие, в кол-вах, уменьшающихся по мере увеличения глубины очистки до достижения ее оптимума, который у эмбенских Н совпадает с оптимумом степени очистки по общей стабильности. Характер изменения выхода водорастворимых к-т с дальнейшим углублением очистки масел в сильной степени зависит от природы исходного нефтяного сырья: в маслах нафтенового основания и полученных из арчединской Н выход к-т продолжает уменьшаться, в маслах из эмбенских Н при переочистке он снова возрастает, что связано с повышенным содержанием в них парафиновых углеводородов.

И. Руденская

79119. Присадки к смазочным маслам. Часть II. Бонер (Addition agents for lubricants. Part 2. Boner C. J.), Petrol. Engr, 1956, 28, № 5, C-28, C-31—C-32 (англ.)

Описаны свойства присадок к смазочным маслам, применяемых в США, и приведен состав некоторых из них. Часть I см. РЖХим, 1957, 64426. Г. Морозов

79120. Определение молекулярных весов компонентов нефтей методом капиллярных вытяжек. Каплан З. Г., Шкляр И. В., Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 105—51—57

79121. Некоторые вопросы методов структурно-группового анализа нефтяных фракций ($n-d-M$). Фын Юй-сунь, Жаньяо сюэбао, Acta focalia sinica, 1957, 2, № 4, 323—332 (жит.; реф. русск.)

Проверен метод $n-d-M$ сравнением параксоров для 28 нефтяных фракций и подтверждена его точность. Проверен метод Хазельвуда для высокоароматич. нефтяных фракций и предложена усовершенствованная ф-ла для вычисления K_0 с учетом содержания S.

Из резюме автора

79122. О расчете температуры воспламенения нефтяных продуктов. Попеску (Despre calcularea punctelor de inflamabilitate. Popescu Teodor), Petrol și gaze, 1957, 8, № 7, 352—361 (рум.; реф. русск., нем., англ., франц.)

Отмечая значительные расхождения при определении $t_{\text{ры}}$ воспламенения нефтепродуктов на различных приборах, автор останавливается на основах расчета этой величины для некоторых нефтяных фракций или их смесей, выделяя и анализируя факторы, влияющие на ее значение. В качестве примера приводятся методика и ф-лы для расчета $t_{\text{ры}}$ воспламенения одной нефтяной фракции; кроме того приводятся графики и номограммы, облегчающие указанный расчет.

Г. Бонвеч

79123. Аппарат для разделения смесей углеводородных газов термоадсорбционным методом. Веселов В. В., Вирник Е. М., Оречкин Д. Б., Соркина И. Г. В сб.: Состав и свойства нефтей и бензинокеросиновых фракций. М., АН СССР, 1957, 357—360

Сконструирован прибор для термоадсорбционного анализа, который комплектуется с аппаратом ВТИ, необходимым для определения в исходном газе содержания CO_2 , H_2S , CO и непредельных углеводородов, адсорбированные на силикагеле компоненты смеси (кроме CH_4 , H_2 и N_2) десорбируются при постепенном равномерном увеличении напряжения на обогреве обогревающей рубашки с помощью трансформатора. Прибор прост в эксплуатации, продолжительность анализа 1—2 часа, причем получаемые результаты аналитичны результатам, полученным на приборе ЦИАТИМ-54. Описаны методика работы и схема прибора.

А. Вавилова

79124. Оценка склонности бензинов к образованию отложений во впускной системе двигателя. Мур, Келлер, Кент, Лиггетт (Evaluating gasolines

for (engine) induction system gums. Moore C. C., Keller J. L., Kent W. L., Liggett F. S.), Petrol. Engr, 1955, 27, № 12, C19, C22, C24, C26, C29, C30 (англ.)

Подробное описание методики испытаний на двигателе Лаусона и на лабор. приборе из стекла, чертежи которого приведены.

А. Гуреев

79125. Хроматографическое разделение и определение производных ацетилена, получаемых при крекинге метана в электрической дуге. Гунеш, Штадтмюллер (Separarea și dozarea acetilenelor superioare, rezultate prin cracarea gazului metan în arc electric, prin metoda de cromatografie de repartiție gaz-lichid. Gunesch H., Stadtmüller Renate), Rev. chim., 1958, 9, № 1, 35—38 (рум.; реф. русск., англ., нем., франц.)

Описывается метод качеств. и колич. анализа производных ацетилена, в основу которого положен хроматографич. принцип разделения. В качестве примера приводится анализ смеси, состоящей из метил-, винил- и этилацетилена, а также диацетилена.

Г. Бонвеч

79126 К. 4-й Международн. нефт. конгресс, том 10. Дополнения к дискуссии. М., Гостоптехиздат, 1958, 475 стр., илл., 30 р. 80 к.

79127 К. Свойства нефтей и нефтяных продуктов. Бурчик (Properties of petroleum reservoir fluids. Burcik Emil Joseph. New York, Wiley; London, Chapman and Hall, 1957, IX, 190 pp., ill., 60 sh.) (англ.)

79128 К. К вопросу использования кислых гудронов. Черкез, Дэйч (Contributii la valorificarea gudroanelor acide. Cerchez V., Deutsch L. Inst. cercetari petrol. București, 1957, 67 s., il.) (рум.; реф. русск., англ.)

Изложены способы использования кислых гудронов (КГ), из которых основными являются: применение КГ как топлива, получение из КГ SO_2 и получение H_2SO_4 . Кроме того, рассматриваются возможности разжижения КГ для облегчения их переработки и транспортировки с помощью различных продуктов: нафтеновых к-т, крезолов, дизельного топлива, экстракта от селективной очистки масел, среднего каменноугольного масла. Авторы останавливаются на новом способе использования КГ, разработанном н.-и. нефтяным ин-том в Бухаресте (РНР). Способ имеет целью извлечение H_2SO_4 , находящейся в КГ, путем обработки разжиженного КГ Na_2SO_4 ; образуются кислый сульфат натрия и органич. часть, которая может быть превращена в битум (окислением воздухом). Приведены теоретич. соображения по этому способу, результаты лабор. и опытных работ, на основании которых установлен режим технологич. процесса.

М. Х.

79129 К. Синтетические смазочные масла. Динцес А. И., Дружинина А. В. М., Гостоптехиздат, 1958, 350 стр., илл., 14 р. 20 к.

79130 Д. Применение фурфурола при производстве смазочных масел из нефтей Второго Баку. Биккулов А. З., Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. нефт. ин-т, М., 1958

79131 Д. Исследование фильтрации топлив и масел в сетках квадратного плетения и их опорных каркасах. Хованский О. М. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. авиац. ин-т, М., 1958

79132 П. Способ конверсии углеводородов. Титер, Элкинс (Hydrocarbon conversion process. Teter John W., Elkins Robert H.) [Sinclair Refining Co.] Pat. США 2759876, 21.08.56

При реформинге легких углеводородных фракций в условиях $t_{\text{ры}}$ 455—540° и давл. 16—65 ат в присут-

ствии 5—12 молей H_2 на 1 моль углеводорода и промотированного кислотными добавками катализатора установлено, что CO_2 , присутствующая в циркуляционных газах, действует отравляюще на указанные селективные катализаторы реформинга как, напр., на промотированные фтористыми соединениями Pt-катализаторы на глиноземе в качестве носителя (CO_2 подавляет р-цию изомеризации и гидрокрекинга, не влияя на р-цию дегидрогенизации). Предлагается удалять CO_2 из циркуляционных газов процесса реформинга путем отмывки моноэтаноламином или другим подходящим реагентом перед тем, как эти газы возвращаются в реакционную зону. Приводится схема процесса.

И. Большов

79133 П. Способ и аппарат для конверсии жидких углеводородов. Боулз (Method and apparatus for the conversion of liquid hydrocarbons. Bowles Vernon O.), [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2758067, 7.08.56

Конверсию, напр. крекирование, высококипящих жидких углеводородов (ЖУ) в более низкокипящие осуществляют в вертикальном реакторе (Р) при помощи нагретых твердых частиц (ТЧ), вводимых непрерывно сверху и выводимых снизу Р. При этом в нижней части Р образуется плотный слой ТЧ, над которым находится свободное пространство. Верхняя часть Р является также камерой уплотнения, в которую вводит инертный газ и отделяется от свободного пространства перегородкой, в которой расположены один или несколько вертикальных трубчатых проходов для ТЧ. При падении ТЧ стирают кокс со стенок. Продукты конверсии в газообразном состоянии отделяют от ТЧ внизу плотного слоя из Р. Приложено пять схем конструкций Р.

А. Равикович

79134 П. Осушка циркуляционного газа. Гернсей (Recycle gas dehydration. Guernsey Edwin O.), [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2755230, 17.07.56

В процессах конверсии углеводородов (гидрогенизации, дегидрогенизации, дегидроароматизации, изомеризации), в реакционной зоне с движущимся плотным слоем гранулированного алюмохромового катализатора (К) в присутствии циркуляционного газа (Г) при $t_{ре} \geq 260^\circ$ выход продукта снижается, если содержание влаги в Г более $0,45 \text{ г/м}^3$ (точка росы 4°). Предложено выходящий из реакционной зоны частично дезактивированный углеродистыми отложениями горячий К использовать перед регенерацией в качестве твердого осушителя Г после отделения Г в сепараторе от жидких продуктов р-ции. Т-ра поступающего в зону осушки К не менее 260° и не более, чем т-ра в зоне реформинга. Однако т-ра К снижается до $\sim 40^\circ$ в результате контакта с холодным осушаемым газом. Осушка осуществляется также в плотном движущемся слое. Соотношение Г: К должно обеспечивать точку росы Г не выше 4° . Процессы конверсии и осушки проводятся в одном вертикальном аппарате, причем зона осушки расположена под этой зоной конверсии. В процессе регенерации катализатора путем выжига углевода одновременно осуществляется удаление адсорбированной влаги.

Н. Кельцев

79135 П. Аппарат для крекирования высококипящих продуктов. Мора (Installation de «cracking» pour composés liquides lourds à point de distillation élevé. Mora Fernando Mario). Франц. пат. 1127440, 17.12.56 (Vorrichtung zum Kracken schwerflüssiger Verbindungen. Mora Fernando Mario). Пат. ФРГ 1000948, 25.07.57

Крекинг тяжелых высококипящих продуктов (ТП), напр. мазута, ведут в обогреваемой снаружи камере (К). Низ К представляет горизонтальную прямоугольную плиту с ребристой поверхностью. Вдоль плиты

движется назад и вперед скребок (СК), расположенный перпендикулярно ребрам. К СК прикреплен разбрызгиватель (РЗ) в виде горизонтальной трубы с отверстиями — соплами. При помощи поршневого насоса ТП через трубопровод подается в РЗ во время хода СК в одном направлении, при обратном ходе СК смывает образовавшиеся коксовые отложения в бункер, расположенный вдоль края плиты, насос при этом ходе не подает ТП в РЗ. Сообщается 4 варианта устройства аппарата. Приложена схема аппарата.

79136 П. Процесс каталитической конверсии с использованием алюмосиликатного катализатора, обработанного основанием по обменной реакции. Емметт (Catalytic conversion process with the use of a base-exchanged silica-alumina catalyst. Emmett Paul H.). [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2744057, 1.05.56

Патентуется процесс каталитич. конверсии, включающий крекинг высококипящих углеводородов (У) при $371\text{—}593^\circ$ в присутствии катализатора (К) крекинга для получения низкокипящих У. К готовится путем обменной р-ции (ОР) между основанием (Ba, Mg, Ca, Sr) и Al—Si-носителем (Н) [синтетич. алюмосиликаты, активированные монтмориллонитом (AM), активированные галлоизиты]. Н может являться прокаленным синтетич. К крекинга, содержащим $80\text{—}90\%$ SiO_2 и $10\text{—}20\%$ Al_2O_3 . Н контактируется с р-ром, содержащим ионы металла и водорода. Сумму рН р-ра (после ОР с основанием) и мол. конц-ии иона металла в р-ре (в начале контактирования) поддерживают в интервале 4—8 (или 6—7). Н после ОР с основанием промывают для удаления ионов металла, не вошедших в р-цию, затем сушат и прокаливают (напр., при $400\text{—}704^\circ$). Н может быть повторно обработан основанием по ОР. В результате ОР в 1 г Н содержится от 0,1 (или от 0,25 в случае синтетич. Н) до 2,0 м-эка металла (или до 0,5 м-эка, если Н служит AM). Пример: Промышленный синтетич. алюмосиликатный К (содержащий 14,4 вес. % Al_2O_3) высушивали 16 час. при 110° . 696,7 г этого Н заливали на 3 дня 11900 см^3 водн. р-ра, содержащего 30,4 вес. % $(CH_3COO)_2Ba$ и 0,827 вес. % $BaCl_2$. Общая конц-ия ионов Ba $1,45 \text{ моль/л}$. Применялось механич. перемешивание. рН свежего р-ра 8,4, использованного 6,1 рН холостого р-ра снизилось за это время до 8,2. На ОР пошло 1,05 м-эка Ba на 1 г Н. Полученный К промыли, сушили и прокаливали при 538° . В результате крекинга мидконтинентского легкого газойля (уд. в. 0,850) на этом К при 493° конверсия сырья, превратившегося в продукты, кипящие $<227^\circ$, составила 52,1%; выходы фракций: $C_4\text{—}177\text{—}17,86 \text{ вес. \%}$, $177\text{—}227\text{—}9,06 \text{ вес. \%}$. Для необработанного алюмосиликатного К, соответственно (в %): 68,1; 22,41; 5,33. Отмечается повышенный выход фракции $177\text{—}227^\circ$ в случае К, содержащего обменный Ba.

М. Павловский

79137 П. Способ и аппарат для переработки с псевдооживленным катализатором. Говард (Method and apparatus for fluidized catalytic conversion. Howard Everett W.). [Kellogg Co.]. Пат. США 2740750, 3.04.56

При реформинге или гидроформинге пары сырья, напр. лигроина, вводят в нижнюю часть плотного слоя (ПС) псевдооживленного катализатора (содержащего MoO_3), находящегося в реакторе (Р). Внизу Р (над конусом) расположена пронизываемая для газа пористая перегородка, над которой находится ПС. Пары сырья вводят в ПС через распределитель, расположенный выше пористой перегородки, а горячий рециркулирующий газ вводят в Р под перегородку, чем избегают непосредственного контакта сырья с нагретым выходящим р-ции газом. Верх Р оборудован приспособлением для вывода паров р-ции с задержкой частиц катализатора.

тора (ЧК), напр. циклоном. ЧК из верхней части ПС выводят в зону отдувки (ЗО), где контактируют (обдувают) с газом для удаления летучих загрязнений. Продукты ЧК пневматически по наклонной трубе направляют в регенератор (РГ), где из них выжигают горючие загрязнения O_2 -содержащим газом. ЗО может находиться внутри Р, вдоль его стенки, и в этом случае представляет собою трубу, открытый конец которой находится над ПС, в нижней части трубы имеется ввод ЧК из ПС, еще ниже вводится газ для отдувания, нижний конец трубы присоединен к наклонному трубопроводу для транспорта ЧК в РГ. Если ЗО расположена вне Р, то она представляет собою вертикальный цилиндрич. сосуд, имеющий внутри вертикальную перегородку, не доходящую до низа и до верха, так что ЧК в ЗО располагаются в 2 секциях, сообщающихся снизу и вверх. ЧК из ПС поступают по наклонному трубопроводу в середину 1-й секции и выводятся в РГ из середины 2-й секции, а газ вводят снизу ЗО, где он обдувает ЧК в обеих секциях и выводится сверху ЗО через приспособление, задерживающее ЧК, напр. циклон. Регенерированные ЧК из РГ пневматически по наклонной трубе направляют в удлиненную вертикальную емкость, расположенную под Р, откуда ЧК поднимаются газлифтом, напр. H_2 -содержащим газом (для восстановления катализатора), в верхнюю часть ПС или во вторую удлиненную вертикальную емкость (Е), находящуюся в верхней части ПС и открытую сверху в пространство над ПС. ЧК в Е контактируют дополнительное время с H_2 -содержащим газом, служившем для газлифта. Освобожденные от газа в Е ЧК поступают самотеком в рядом расположенную удлиненную вертикальную Е, откуда поступают вниз по трубе в среднюю часть ПС, в пункт, находящийся ниже выхода ЧК из ПС в ЗО. Поступление регенерированных ЧК в этот пункт усиливает активность части ПС вблизи ввода паров сырья.

А. Равикович

79138 П. Аппарат и процесс с псевдооживленным катализатором. Анхорн (Fluid catalytic process and apparatus. Anhorn Victor J.) [Gulf Research & Development Co.] Пат. США 2740752, 3.04.56

Аппарат (А) предназначен для каталитич. процессов при повышенных т-рах в слое псевдооживленного катализатора (ПК) (крекинга, гидроформинга и гидроочистки нефтяных фракций, гидрирования альдегидов), в которых участвуют продукты, образующие коксовые отложения (при низких скоростях паров в слое ПК, напр., 0,3—3 см/сек и при давлениях выше атмосферного, напр., 21—210 атм). Для предотвращения образования в слое ПК мест, где происходит слипание ПК и коксование сырья, магистральный трубопровод для подвода реагентов в А разделен перед А на ряд трубопроводов, каждый из которых соединен с вершиной воронки (В) (конуса, пирамиды), внутренний угол которой не превышает 22° . В расположены параллельно главной оси А (вертикально), расширяясь вверх при начальном контакте со слоем ПК, где отверстия всех В прилегают друг к другу без промежутков, заполняя весь поперечник А. Можно иметь несколько магистральных трубопроводов для разного сырья, тогда каждый трубопровод соединяется с частью всех В. Для устранения попадания ПК в трубопроводы вершины В снабжены приспособлениями, напр., шарами с опорами для них на конце трубопровода, шар и опора окружены трубой с диаметром несколько большим, чем у шара. А снабжен приспособлением для удаления из него продуктов р-ции при одновременном задержании ПК.

А. Равикович

79139 П. Деметилирование над катализаторами из окиси хрома или окиси молибдена. Кундрайт, Лиман (Demethylation over chromia or molybdena

catalysts. Coonradt Harry L., Leaman Wilbur K.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.] Пат. США 2773917, 11.12.56

Патентуется процесс деметилирования метиламещ. бензолов путем контакта с катализатором, которым может служить: А) окись хрома (I) на Al_2O_3 (II), содержание I 4—12 вес.%; Б) совместно осажденные I и II, содержание I 18—80 (18—40) мол.%; В) окись молибдена (III) — II, содержание III 5—20 вес.%. Т-ра р-ции 535—620° (565—620°), время контакта 40—1000 сек. (100—500). Р-цию проводят в присутствии H_2 при избыточном давл. 3,5—140,6 кг/см² (7,03—70,3 кг/см²). При деметилировании толуола содержание I в катализаторе (Б) должно быть 32 вес.%, т-ра 590°, время контакта 331 сек, давл. 56,24 кг/см² или время контакта 81 сек. и давл. 28,12 кг/см². Для ксилола при тех же условиях время контакта 403 сек., давл. 56,24 кг/см². При деметилировании толуола с катализатором (В) содержание III должно быть 10 вес.%, т-ра р-ции 590°, время контакта 165 сек., давл. 28,12 кг/см².

М. Пасманин

79140 П. Способ и устройство для получения горючих газов из газообразных или жидких углеводородов. Тотцек (Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von brennbaren Gasen aus gasförmigen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen. Totzek Friedrich) [Heinrich Koopers G. m. b. H.] Пат. ФРГ 953108, 29.11.56

По предлагаемому способу смесь углеводорода, O_2 и эндотермически реагирующего средства газификации подается в реакционное пространство и там воспламеняется, предпочтительно за счет поглощения лучистой энергии. Способ отличается тем, что помимо углеводородно-кислородной смеси (первичная смесь) в реакционное пространство подается вторичная гомог. смесь твердого горючего (ТГ) и O_2 (O_2 из расчета полного сгорания ТГ) так, что углерод вторичной смеси частично или полностью сгорает с образованием светящегося пламени, ускоряющего воспламенение первичной смеси. Для образования вторичной смеси могут использоваться ТГ, освобожденные частично или в значительной мере от летучих в-в, или мелкодисперсная сажка, образующаяся в самом процессе. К ТГ, перед его смешением с O_2 , могут быть добавлены в мелкодисперсном состоянии трудно или совсем нелетучие неорганич. соединения, напр. зола, окислы металлов, в частности щел.-зем. Устройство для проведения этого способа включает центральную форсунку для подачи в реакционное пространство смеси ТГ с O_2 и окружающую ее форсунку для подачи углеводородно-кислородной смеси.

Б. Энглиян

79141 П. Очистка углеводородных продуктов смесью сернистого ангидрида и воды. Уэцел (Refining hydrocarbon oils with sulfur dioxide. Wetzel John W.) [Houdry Process Corp.] Пат. США 2754248, 10.07.56

Углеводородный продукт (УП), в том числе имеющий т-ру кипения выше бензина, нефтяные фракции, сланцевые и каменноугольные масла, очищают от N-оснований экстрагированием смесью SO_2 и H_2O при нормальной или повышенной т-ре и давлении, достаточном для поддержания УП в жидкой фазе; водн. кислый слой отделяют от очич. УП и содержащиеся в нем сульфиты N-оснований разлагают для выделения SO_2 , возвращаемого в процесс, и получения свободных оснований. Кол-во H_2O берут в избытке против растворимого в УП (0,5—5 вес.% на УП), а SO_2 — в избытке против кол-ва, необходимого для образования H_2SO_3 (15—150 лучше 30—50 вес.% на УП). Добавкой H_2O к SO_2 подавляют экстракцию SO_2 ароматич. и олифиновых углеводородов и усиливают извлечение N-оснований. Процесс осуществляют в вертикально-

цилиндрич. сосуде пропусканием через слой УП влажного SO_2 -газа снизу вверх и одновременно водн. H_2SO_4 сверху вниз; под этим слоем образуется кислый водн. слой, содержащий H_2SO_4 , а ниже — водн. слой, содержащий сульфиты оснований, который непрерывно выводят; вниз слоя УП непрерывно вводят свежий УП и сверху удаляют очищ. УП; поток SO_2 -газа выводят выше слоя УП и после добавления H_2O возвращают вниз этот слой; поток кислого водн. слоя подают вверх слоя УП. Пример. Из газойля (т. кип. $227-510^\circ$, 0,39% N) отогнали 80% дистиллята, который очистили (в вес. % на УП) 4,4 H_2O и 160 SO_2 при $\sim 82^\circ$ и максим. давл. 28 атм; достигнуто уменьшение N в УП на 48%.

А. Равикович

79142 П. Получение обессеренных лигроинов из углеводородных смесей путем гидроочистки с последующим контактированием очищенных углеводородов с соединениями кобальта и молибдена. Аннабл, Хатчингс, Лукас (Production of sweet naphthas from hydrocarbon mixtures by hydrofining the hydrocarbon mixture followed by contacting the hydrocarbon product with a composition containing cobalt and molybdenum. Annable Weldon Grant, Hutchings Le Roi E., Lucas Kenneth) [The Pure Oil Co.] Пат. США 2769760, 6.11.56

Процесс получения спец. лигроинов — р-рителей из нефтяных углеводородных смесей с содержанием общей S $\geq 1,0\%$ вес. Из исходного сырья перегонкой выделяется фракция $40-215^\circ$, которая подвергается гидрообессериванию в присутствии катализатора, при т-ре $260-425^\circ$ и условиях, обеспечивающих конверсию S-соединений в H_2S . После отделения H_2S очищ. продукт, содержащий $\sim 0,006$ вес. % S, пропускается над контактным материалом при $200-260^\circ$, в отсутствие водорода. Конечный продукт не имеет запаха и обладает отрицательной пробой на медную пластинку. Катализаторы обессеривания, используемые также в качестве контактного материала, содержат молибдат кобальта, окись молибдена-окись алюминия, или хром-молибден-окись алюминия.

С. Розеноер

79143 П. Способ получения специальных лигроинов повышенного качества путем контактирования очищенного лигроина с молибдатом серебра при повышенной температуре. Аннабл, Хейнс (Method for producing special naphthas of improved characteristics by contacting a refined naphtha with silver molybdate at elevated temperature. Annable Weldon Grant, Haines Robert M.) [The Pure Oil Co.] Пат. США 2769763, 06.11.56

Способ получения спец. лигроинов — р-рителей из высокоочищ. нефтяных углеводородных смесей, с содержанием общей S $\leq 0,16$ вес. %. Исходным сырьем может служить лигроин прямойгонки (общая S до 0,16 вес. %, меркаптан. S 0,025 вес. %). Сырье контактируют при $200-260^\circ$, предпочтительно 230° , с молибдатом-Ag на носителе Al_2O_3 , содержащем от 5 до 10% Ag (от веса Al_2O_3). Из продуктов контактирования выделяются спец. лигроины — р-рители, имеющие отрицательную пробу на медную пластинку при разгонке. При содержании общей S в сыром лигроине $> 0,16$ вес. % исходное сырье перед очисткой молибдатом-Ag обессеривается при $370-420^\circ$ в присутствии обессеривающего катализатора.

С. Розеноер

79144 П. Фильтрующий и эмульгирующий аппарат для обработки углеводородов. Шодрю (Appareil filtrant et émulsionnant destiné au traitement des hydrocarbures. Chaudrut Paul). Франц. пат. 1122586, 10.09.56

Аппарат предназначается для гомогенизации жидких углеводородов (мазута или легкого нефтяного топлива) фильтрованием и эмульгированием. Приведено описание и схема.

А. Равикович

79145 П. Способ получения пористого битумного материала. Сайто, Сигэру, Фукусима Фумиро, Икэда Эйити [Икэда Эйити]. Японск. пат. 4693, 18.06.56

Шихта для получения пористого материала состоит из какого-либо битумного в-ва, каменноугольного или нефтяного масла (веретенного, машинного или турбинного) для придания текучести, порообразователя (углекислых солей или окислов Ba или Mg) в кол-ве от 0,5 до 50% и хлористой S или хлористого Se в кол-ве 5—30%. При интенсивном перемешивании нагретой шихты выделяются H_2S , SO_2 (в случае S), HCl (газ), обеспечивающие пористость материала, который может быть применен в строительстве, для тепло- или звукоизоляции. Напр., к расплавленному асфальту (30%) добавляют остаток от перегонки жирных к-т (45%), веретенное масло (7%) и порошок CaCO_3 (3%); смесь охлаждают, добавляют хлористую S (15%), размешивают и разливают в формы.

Ю. Ермаков

79146 П. Способ комбинированной очистки и метанизации CO и H_2 в их смесях с другими компонентами. Роттинг (Verfahren zur kombinierten Reinigung und Methanisierung von Kohlenoxyde und Wasserstoff neben anderen Bestandteilen enthaltenden Gasgemischen. Rottig Walter) [Ruhrchemie A.G.] Пат. ФРГ 954907, 27.12.56

По предлагаемому способу газ пропускают при постоянной т-ре $350-600^\circ$, предпочтительно $400-500^\circ$, последовательно через три псевдоожиженных слоя катализатора (K): 1-й слой состоит из метанизирующего отработанного K; 2-й слой — из цел. земел (CaO или CaCO_3) и 3-й — из свежего метанизирующего K, содержащего Ni, MgO и кизельгур. Эффективная скорость смеси газа с водяным паром при метанизации богатых CO газов 2—15, предпочтительно 4—8 см/сек; если содержание H_2 в газе меньше требуемого для стехиометрич. превращения всего Co в CH_4 , то кол-во водяного пара составляет 0,2—3, предпочтительно 0,5—1,5 моля на 1 моль CO. В катализаторную зону, предназначенную для удаления H_2S , может вводиться O_2 в кол-ве, превышающем стехиометрич. для окисления H_2S (на 1 моль H_2S 3—30, предпочтительно 12—20 молей O_2). Объемная скорость в отдельных псевдоожиженных слоях может составлять, в зависимости от давления 300—5000. Пример. Через вертикальную реакционную трубку длиной 1,5 м и диам. 56 мм, вмещающую 1 л K с величиной зерна 0,05—0,25 мм, пропускалось при давл. 10 кг/см^2 100 л водяного газа в час, очищенного обычным способом от H_2S (состав газа в об. %: CO_2 6, CO 40,3, H_2 50, CH_4 0,3, N_2 3,4), содержащего в 100 см^3 12 г органич. соединений S. С помощью смеси дифенила и окиси дифенила в печи поддерживалась т-ра $\sim 450^\circ$; органич. S при этом практически полностью превращалась в H_2S . Газ без охлаждения направлялся затем во 2-ю трубку диам. 26 мм, заполненную 500 см^3 CaCO_3 (зерно 0,02—0,15 мм), содержащего небольшие примеси SiO_2 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 ; здесь также поддерживалась т-ра 450° . В этой трубке имелось три последовательно расположенных секции. Перед 1-й секцией к 1000 л газа добавлялось 10 л воздуха. В 1-й секции 90% S связывалось в виде сульфата, сульфида и тиосульфата. Остальная S уходила во 2-й секции, перед которой к газу добавлялся воздух в кол-ве 0,1 ранее добавленного. После испарения K в 1-й секции на $\sim 40\%$, в работу включалась 3-я секция; после отработки 80% K 1-я секция опорожнялась, заполнялась свежим K и включалась как 3-я ступень. Газ с остаточным содержанием органич. S $0,2 \text{ г/100 м}^3$ подвергался метанизации в трубке диам. 56 мм, заполненной 1 л K состава Ni: MgO: кизельгур = 100: 12: 50, который готовился смешением горячих р-ров NiNO_3 и MgNO_3 с Na_2CO_3 при pH 9

последующим добавлением кизельгура; полученный К после промывки и сушки при 110° просеивался и восстанавливался H_2 при 380° в течение 60 мин. Трубка охлаждалась водяным паром; через нее пропускалось 1000 л/час газа, к которому добавлялось 400 см/час водяного пара; т-ра 380—420°, давл. 11 кг/см². Состав конечного газа (об.%): CO_2 45,5; CO 0,3; H 1,1; CH_4 46 и N_2 7,1. После отмывки от CO_2 получен газ, содержащий 77% CH_4 и 11,8% N_2 ; остальное CO_2 , H_2 и CO .

Б. Энглин

79147 П. Композиция против замерзания (Produit antigel) [Roger — Alphonse Stadelmann]. Франц. пат. 1137766, 04.06.57

Вместо обычно применяющейся композиции против замерзания, состоящей из смеси масла, спирта и уксусной к-ты, предлагается употреблять водн. р-р легко растворимой соли Ca , напр. р-р, полученный из 1 кг $CaCl_2$ и 1 л H_2O . Преимущества нового состава: негорючесть, отсутствие коррозионности и меньшая летучесть; он не действует на каучук. В состав можно добавлять краситель.

А. Равикович

См. также: Происхождение нефти 77089, 77094—77096, 77129. Хим. переработка нефти 77312, 78572. Горение топлив 77922. Оборудование нефтезаводов 77925. КИП на нефтезаводах 77991, 77996. Коррозия в нефтяной пром-сти 78024, 78025, 78030, 78036, 78058, 78062, 78069, 78072, 78077, 78078. Битумы 78061. Сточные воды нефтепереработки 78098, 78139. Техника безопасности на нефтезаводах 78164, 78196, 78199, 78208. Анализ нефтепродуктов 77356

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор А. П. Хованская

79148. Исследование лигнина. Часть 1. Алкоголиз заболони сосны. Исихара, Кондо, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 30, № 5, 278—281 (японск.)

79149. Защита брёвен от морских древоточцев. I. Обработка плоских плотов в бассейнах. Трасселл, Анастасиу, Фултон. II. Обработка плотов с глубокой посадкой. Трасселл, Фултон, Анастасиу, Гиллспи. III. Исследование хранения древесины на земле. Трасселл, Грир, Ле-Брассе́р (Protection of saw-logs against marine borers. I. Treatment of flat rafts by ponding. Trussell P. C., Anastasiou C. J., Fulton C. O. II. Treatment of deep-sea rafts. Trussell P. C., Fulton C. O., Anastasiou C. J., Gillespie R. E. III. Storage ground study. Trussell P. C., Greer B. A., LeBrasseur R. J.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 2, 67—74; 71—76; 77—80 (англ.) См. также РЖХим, 1958, 58839.

79150. Полунепрерывный метод окисления пентозных сиропов азотной кислотой. Чалов Н. В., Горячих Е. Ф., Максименко Н. С., Григорова М. М., Сб. тр., Всес. н.-и. ин-та гидролиз. и сульфитно-спирт. пром-сти, 1958, 6, 126—130, 166 (рез. англ.) Разработано 3 варианта полунепрерывного метода окисления пентозного сиропа (ПС) азотной к-той (I). По 1-му варианту в реактор (Р) подают предварительно подогретые до 60—65° ПС и р-р I. Т-ру р-ции регулируют пропусканием через рубашку Р холодной воды или пара, в течение 4—5 час., после чего реакционную смесь выгружают в нейтрализатор. По 2-му варианту в Р загружают I в необходимом для р-ции кол-ве, подогревают до 65—68° и затем подают ПС; по 3-му варианту в Р загружают сироп, подгревают до

65—68° и подают I. Полунепрерывный метод обеспечивает выход триоксиглutarовой к-ты 45,5% от РВ или 65% от содержания ксилоты в ПС. Ю. Чельцова 79151. Технология производства триоксиглutarовой кислоты. Чалов Н. В., Максименко Н. С., Горячих Е. Ф., Неманов Е. А., Григорова М. М., Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та гидролиз. и сульфитно-спирт. пром-сти, 1958, 6, 119—125, 165 (рез. англ.)

Разработан и внедрен на Ферганском гидролизном за-де новый метод выделения триоксиглutarовой к-ты (I) из окисленных пентозных сиропов, по которому нейтр-цию р-ра известковым молоком до pH 3—3,2 проводят в один прием при нагревании от 40 до 90° и выдержке при 90° 2 часа. Са-соль I отделяют вместе с $CaSO_4$. После разложения H_2SO_4 р-р обрабатывают активированным углем и $K_4Fe(CN)_6$, упаривают до содержания сухих в-в 48—52% и выдерживают 24 часа и после отделения $CaSO_4$ осаждают As сернистым б-рием. Метод обеспечивает снижение потерь до 2,9% при значительном сокращении длительности нейтр-ции и фильтрации. Получаемая товарная кристаллич. I имеет: содержание I 99,4%, золы 0,21%, As 0,00002%.

Ю. Чельцова

79152. Получение ванилина из лигнинсодержащего сырья. Пушкарева З. В., Григорьев А. Д., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 8, 6—10

Разработан метод получения ванилина (I) из гидролизного лигнина (II) и древесных опилок при окислении SuO . Выход I, считая на лигнин, из еловых опилок 18—20%, из сосновых 14—16%, из гидролизного II 2—3%. 97—98% SuO регенерируют прокаливанием при 500—600° образующейся при р-ции Su_2O . Оптимальные условия процесса: время 2—2,5 часа, т-ра 160—180°, конц-ция щелочи 8—10%. Полученный I использовали для синтеза вератрового альдегида (выход 84% от теоретич.). Преимущество описанного метода получения I перед синтетическими — меньший расход щелочи, легкость регенерации окислителя и возможность последующего использования отработанного лигнина в качестве фенольного сырья в произ-ве пластмасс и для других целей.

А. Вавилова

79153. Выделение ванилина через его бисульфитное соединение. Камалдина О. Д., Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та гидролиз. и сульфитно-спирт. пром-сти, 1958, 6, 131—142, 166 (рез. англ.)

Разработан способ для выделения ванилина (I) из сульфитной барды через его бисульфитное производное (II). Способ внедрен на Сысском целлюлозно-бумажном комбинате; в производственных условиях выход I-сырца по разработанному режиму составляет в среднем 90—95%. При содержании I в барданных концентратах 8—10% оптимальное кол-во бисульфита для осаждения II составляет 2,0 моля на 1 моль I. После перемешивания (2—3 часа) и охлаждения выделяют II, которое затем разлагают H_2SO_4 в кол-ве 1,02—1,1 моля на 1 моль II при интенсивном продувании воздухом при т-ре $\leq 40^\circ$. Для максим. понижения растворимости I к р-ру добавляют Na_2SO_4 в кол-ве, которое вместе с образовавшимся при р-ции между II и H_2SO_4 должно составлять 8%.

Ю. Чельцова

79154. Пути снижения расхода едкого натра при получении ванилина. Сухановский С. И., Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та гидролиз. и сульфитно-спирт. пром-сти, 1958, 6, 143—148, 166 (рез. англ.)

На основании исследования р-ций, протекающих при получении ванилина (I) из лигносульфонатов, составлен баланс расхода $NaOH$ (II) при окислении лигносульфонатов и предложена композиция реакционной смеси, обеспечивающая уменьшение расхода II до 100 г на 300 г лигносульфоната в 1 л, т. е. на 23% против предусмотренного проектом для произ-ва I на

Сясьском целлюлозно-бумажном комбинате. Показана возможность использования для осаждения из барды Са в виде CaSO_4 смеси, остающейся после экстракции I и содержащей Na_2SO_4 до 70 г/л, при котором конц-ия II в композиции может быть уменьшена до 75—80 г/л.

Ю. Чельцова

79155. Новый метод микробиологического контроля дрожжей при сбраживании сульфитных щелоков и древесных гидролизатов. Калюжный М. Я., Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та гидролиз. и сульфитно-спирт. пром-сти, 1958, 6, 69—73, 164 (рез. англ.)

Для наблюдения за размножением дрожжей в древесных гидролизатах и сульфитных щелоках сконструирована проточная камера, в которую помещают исследуемые дрожжи, предварительно адсорбированные на целлюлозных волокнах. Через камеру пропускают непрерывный ток исследуемой среды (щелока или гидролизата), делая зарисовки почкующихся дрожжей через каждые 15—20 мин. Метод применим для контроля дрожжевой массы в заводских условиях.

Ю. Чельцова

79156 П. Способ и устройство для высушивания и пропитки пылевидных или хлопьевидных материалов, напр. древесной муки и т. п. Газинский (Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen und Impägnieren von mehrlartigen, staub-, gries- und flockenförmigen Stoffen, wie z. B. Holzmehl od. dgl. Gasinski Konrad) [Luther-Werke, Luther & Jordan]. Пат. ФРГ 966100, 11.07.57

Для высушивания и пропитки материалы с консистенцией муки или крупки, напр., древесную муку (ДМ) механически перемещают внутри вакуумного пространства от его середины к краям и в обратном направлении, а также в радиальном направлении к нагреваемым стенкам, со скоростями, поддерживающими материал во взвешенном и подвижном состоянии. Одновременно ДМ смешивают с вводимым распыленным пропитывающим в-вом (ПВ) и отводят выделяющиеся пары, чем достигается полная гомогенизация материала смеси ДМ с ПВ. Патентуется устройство, состоящее из протяженного горизонтального резервуара цилиндрич. или многоугольного сечения, окруженного рубашкой для обогрева. В верхней средней части цилиндра монтировано загрузочное отверстие с приспособлением для отсасывания паров и фильтром, задерживающим увлекаемые частицы, которые механически стряхиваются вибратором в пространство цилиндра. В нижней части цилиндра имеется разгрузочное отверстие. На полом, обогреваемом горизонтальном валу цилиндра с помощью держателей монтированы лопасти, изогнутые в противоположных направлениях от середины цилиндра к краям. Вал сообщает лопастям движение вправо по винтовой линии в левой половине цилиндра и влево по винтовой линии — в правой. В верхней части цилиндра монтированы обогреваемые форсунки для распыления пропитывающего в-ва, которое перемешивается в туманообразном состоянии. Применяют ДМ с помолом 200 меш на 1 см^2 и тоньше и парафиноподобные в-ва с т-рой застывания 90° . Высушивание и пропитку проводят в вакууме при $\sim 10 \text{ мм рт. ст.}$ Выгруженная смесь ДМ с ПВ показывает под микроскопом полную гомогенность (отсутствие «гнезд») и является полупродуктом для получения искусств. в-в. Приложены схемы продольного и поперечного разреза аппарата.

Ю. Вендельштейн

См. также: Биогенез в-в древесной сердцевины и коры 77794. Продукты деградации лигнина 80043. Состав подсмольных вод 78097. Смоляные к-ты 77802—77804. Терпены 77805, 77809. Коксование и полукоксо-

вание дерева и торфа 79046. Консервирование древесины 78836, 78853. Стойкость древесины против коррозии 78066

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ.

Редактор А. А. Зиновьев

79157. Манометрический метод определения содержания жира в семенах, жмыхах и других объектах. Ржехин В. П., Погонкина Н. И., Масл.-жир. пром-сть, 1957, № 12, 15—17

Предложен простой и быстрый метод определения содержания жира, основанный на измерении разности уровней р-ра жира и р-рителя (тетрабромэтана) (I), находящихся в двух соединенных сверху стеклянных трубках (внутренний диам. 1,5 мм), нижние концы которых погружены в р-ритель и соответственно в р-ра жира (мисцеллу). Обе жидкости поднимаются в трубках под влиянием разряжения, создаваемого интронным шприцем емк. 20 мл; р-р поднимается выше р-рителя. Затем отвешивают 5 г с точностью 0,01 г намельченного исследуемого материала и переносят в фарфоровую ступку. Приливают в ступку 3 мл I (уд. в. 2,96) и содержимое ступки растирают в течение 3 мин., после этого доливают еще 7 мл I и смесь энергично размешивают дополнительно 2 мин. и затем фильтруют под давлением в градуированную пробирку точно до метки. Эту пробирку подводят снизу под одну из упомянутых трубок, а I — под другую. Затем измеряют разницу в высоте подъема фильтрата и чистого I. Определение проводят несколько раз и выводят среднее значение нескольких отсчетов. Подготовку анализируемого материала к анализу (семена, жмыхи, шрот и т. д.) производят общепринятыми приемами. Вычисление содержания жира, проводят по ф-ле: $X = \Delta h(1,0 + C\Delta h)\alpha$, где Δh — разность уровней жидкостей в обеих трубках; α — величина, указывающая, скольким процентам жира соответствует 1 мм разности уровней, C — постоянная, равная для семян 0,0017, для жмыхов и шротов 0,0024, α — указывается для каждой масляной культуры на приборе, она может быть найдена или проверена путем обработки по описанной выше методике нескольких образцов с известным содержанием жира. В этом случае α определяется по той же ф-ле, решенной относительно величины α : $\alpha = M/\Delta h(1,0 + C\Delta h)$, где M — масляность исследуемого объекта по Сокслету. Манометрич. метод превосходит по точности известные простые ускоренные методы определения содержания жира. Продолжительность определения 20—25 мин. Схема и описание прибора приведены.

И. Вольфенгов

79158. Влияние влажности сырья на процесс получения растительных масел путем прессования в холодном состоянии. Кристини, Акуарони (Influência da umidade na obtenção de óleos vegetais fixos por expressão a frio. Cristini Bruno J. C. Aquarone Eugenio), Engenharia, 1956, 15, № 168, 150—153 (порт.)

Подтверждено, что влажность мятки, получаемой из масляных семян, представляет собой очень важный фактор, влияющий на процесс холодного прессования при применении среднего давления. Показано, что для всех типов жмыхов, получаемых после первого прессования, существует оптимальная влажность, обеспечивающая максим. выход масла при втором прессовании. Обычно эта оптимальная влажность выше влажности семян, поступающих на переработку.

Н. Иале

79159. Влияние прессования на качество рапсового масла. Ярви (Rikkoutumisen vaikutus rypsin siemen-

nistä saatavan öljyn laatuun. Järvi Pentti), Kasviöljy, 1956, № 3, 18—20 (финск.)

79160. Структура экстрагируемого материала как один из определяющих факторов эффективности процесса экстракции. Белобородов В. В., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 5, 13—17

По ранее описанной (РЖХим, 1958, 58854) методике лабор. экстракции с использованием приспособления, исключающего возможность соприкосновения лепестков друг с другом, бензином и дихлорэтаном при 55°, произведена экстракция сырого соевого лепестка различной толщины: 0,35; 0,45; 0,55 и $0,65 \pm 0,05$ мм. Коэф. диффузии масла внутри лепестка (D) и массопередачи (K) рассчитывали по уравнениям: $D = l^2 \ln E_1 / E_2 \pi^2 (\tau_2 - \tau_1)$ и $K = m_1 / \Delta C m_1 \tau$, где l — толщина лепестка, E_1 и E_2 — относительное уменьшение содержания масла в лепестке соответственно за время протекания диффузии τ_1 и τ_2 , m_1 — стем масла с единицы веса материала, f — поверхность единицы веса материала и $\Delta C m_1$ — средняя разность конц-ий. Полученные данные показывают, что: а) плетение, начиная от некоторой толщины лепестка, приводит к ухудшению его внутренней структуры; б) одновременно с ухудшением внутренней структуры при уменьшении толщины лепестка происходит значительное увеличение его уд. поверхности; в) влияние первого фактора (а) меньше, чем второго (б), в результате чего происходит снижение масляности шрота по мере уменьшения толщины лепестка. На основании данных по величинам D показано, что по порядку величин скорость диффузии масла внутри целого ядра с его неразрушенной клеточной структурой в 1000 раз, а внутри сырого лепестка в 10 раз меньше скорости свободной мол. диффузии масла в р-рителе. Отношение $D : D_m$, где D_m коэф. свободной мол. диффузии масла в р-рителе, может служить в качестве объективной оценки внутренней структуры экстрагируемого материала. Для идеальной внутренней структуры $D : D_m = 1$. В. Белобородов

79161. Из опыта эксплуатации укороченного экстрактора НД-1000. Линник М. Е., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 12, 30—32

Для а-лов мощностью 100 т подсолнечных или хлопковых семян в сутки нормальный шнековый экстрактор НД-1000 был укорочен по высоте на 3150 мм следующим образом: из загрузочной и экстракционной колонн удалены по одному шнековому звену длиной 3150 мм, в загрузочной колонне взамен двух царг высотой 1800 и 1704 мм установлена царга высотой 354 мм, в экстракционной колонне удалена одна царга высотой 3000 мм, а другая царга такой же высоты укорочена на 150 мм. Время одного оборота шнекового вала загрузочной колонны установлено 180 сек., экстракционной колонны 145 сек. При подаче $4,5-5,5$ м³/час бензина с т-рой 50—55° производительность по хлопковым семенам I—III сортов составила 105—120 т в сутки, IV сорта и нестандартных 60—80 т в сутки; масляность шрота соответственно 1% и ниже и 1,5—4%. При переработке необрушенных семян конопля и подаче $4,5-5$ м³/час бензина с т-рой 52—55° производительность экстрактора достигла 70 т в сутки при масляности шрота 1,2—1,3%. В. Белобородов

79162. Рефрактометрический способ определения концентрации мисцеллы. Вишнепольская Ф. А., Безуглов И. Е., Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 4, 9—10

Способ основан на зависимости между содержанием масла в мисцелле (C) и разностью между показателями преломления мисцеллы и чистого р-рителя (Δn). Расчет ведется по ф-ле $C = \Delta n / K$ (K — разность между показателем преломления мисцеллы и чистого р-рителя, отнесенная к содержанию масла в мисцелле; при-

ведены численные значения K для подсолнечной, соевой и хлопковой мисцеллы). Показатель преломления мисцеллы и р-рителя измеряется при одинаковой т-ре дважды рефрактометром РЛУ или ИРФ-22. Для расчета берется средняя из двух определений величины Δn . Точность способа $\pm 0,5\%$, продолжительность определения 5—7 мин. Способ пригоден для мисцеллы с конц-ией $\geq 0,5\%$.

В. Белобородов
79163. Изучение ядовитых веществ масла семян кукули. Кырджиева (Прочувание отравнодействующих веществ и масла от клякливо семе. Кырджиева Н.), Научни тр. Висп. селскостоп. ин-т «Г. Димитров». Зоотехн. фак., 1956, 6, 285—293 (болг.)

Изучалось токсич. действие масла и семян кукули (*Agrostemma githago*, сем. *Caryophyllaceae*). Подчеркивается, что ядовитость K обусловлена присутствием гитагина (агостемина) (I) и других недостаточных изученных в-в. Приведены токсич. дозы K и клинич. картина отравления домашних животных и птиц. Указано, что термич. обработка (выпечка) муки из K значительно снижает ее токсичность. K отделяют от примесей, подсушивают, растирают и извлекают масло в экстракторе Сокслета эфиром (4 часа). Остаток извлекают в течение 30 час. спиртом, экстракт упаривают до объема 25—100 мл, охлаждают, осадок отделяют и высушивают. Среднее содержание неочищ. I в K 4,70% и сравнительно чистого I 2,50%, т. п. л. 265°. В масле из эфирного экстракта найден 1% летучих при 100°, показатель преломления по бутеррефрактометру 70,75, кислотное число 4,6, число омыления 184,5, йодное число 120,15. Среднее содержание неомыляемых (стеринов) в K 3,42%, масла 5,82% и твердых жирных к-т 8%. Приведены данные по влажности, содержанию белков, масел, клетчатки и золы в K . Данные сравниваются с результатами, полученными другими исследователями в СССР и Германии, а также с содержанием указанных компонентов в семенах овса.

М. Капун
79164. Сравнительное изучение некоторых методов определения содержания госсипола в хлопковом масле, семенах, жмыхах и шротах. Ржехин В. П., Поголкин Н. И., Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 3, 4—8

Сравнительное определение содержания госсипола (I) и его производных в хлопковом масле, семенах, жмыхах и шротах различными методами показало, что методы n -анизидиновый, анилиновый и восстановления фелинговой жидкостью не регистрируют значительной части темно-окрашенных производных I , образующихся при нагревании масла в атмосфере воздуха. Эти производные могут быть определены только колориметрич. методом ВНИИЖ. Анилиновый и n -анизидиновый методы не регистрируют I и в прочных госсипотейдных соединениях, образующихся при интенсивном самосогревании масел. При определении I n -анизидиновым методом рекомендуется применять спектрофотометр СФ-4 и фотоэлектрич. колориметр ФЭК-М. Для вычисления содержания I выведены следующие ф-лы: для фотоколориметра ФЭК-М $x = 1,387 \lg T_2 / T_1 / P$; для спектрофотометра СФ-4 $x = 0,828 \lg T_2 / T_1 / P$; где T_1 и T_2 — коэф. пропускания экстракта с n -анизидином и CH_3COOH , P — навеска в-ва в г; 1,387 и 0,828 — коэф. Определение I в масле при применении колориметра ДЭК-М длится 45 мин., определение свободного I в семенах, жмыхах и шротах 1,75 часа, а связанного 6—7 час., в то время как продолжительность анализа весовым анилиновым методом составляет 3—8 суток. Результаты, получаемые по этому методу, несколько выше, чем по весовому. Определение I n -анизидиновым методом может быть выполнено и при помощи других колориметров, имеющих светофильтр для области 400—500 мк с максиму-

мом пропускания ~ 450 мμ, но следует составить для данного колориметра пересчетную таблицу или подобрать коэф. в приведенных выше ф-лах. А. Зеленецкая 79165. Влияние моно- и диглицеридов на пластичность жиров, в частности пальмового масла. Лонсен (Influence des glycérides partiels sur la plasticité des matières grasses. Cas particulier de l'huile de palme. Loncin Marcel), Oléagineux, 1958, 13, № 1, 33—37 (франц.)

На большом кол-ве образцов пальмового масла (М) (Бельгийское Конго) исследована связь между содержанием свободных жирных к-т (СК) (в пересчете на пальмитиновую к-ту) и пластичностью (П) М, определяемой пенетрометром при 15 и 20° по глубине погружения конуса за 5 сек. (среднее из 10 определений, выражаемое кол-вом десятых долей мм). Установлено, что при содержании СК < 7% т-ра плавления М повышается с уменьшением кол-ва СК. Измерения П показали, что М при более низком содержании СК обладает большей твердостью. Изменение т-ры плавления (в пределах содержания СК 1,75—8,35%) объясняется образованием эвтектич. смесей три- и диглицеридов. Отбеливание и щел. рафинация заметно не изменяют П, различия в П сохраняются и при смешивании М с кокосовым или с гидроновым маслом. А. Емельянов

79166. Количественное определение бензина в экстракционном масле. Овчаренко В. Е., Маслобжир. пром-сть, 1958, № 4, 10-11

Описан метод колич. определения бензина в экстракционном масле. Прибор состоит из спец. колбы, емк. 100—120 мл, закрытой пробкой, в которой помещены впускной кран, термометр и отводная трубка, присоединяющаяся к патрубку с краном баллона емк. 4—5 л. В пробке баллона помещается отборная трубка с краном. В колбе взвешивают ~ 100 г исследуемого масла, закрывают пробкой и устанавливают в колбо-нагреватель. Из баллона откачивают воздух до остаточного давл. 60—80 мм рт. ст. и присоединяют его к колбе. Масло в колбе нагревают в течение 30 мин. до 100°, а затем в течение часа доводят т-ру до 150°. По окончании нагревания открывают впускной кран, затем отключают баллон от колбы и определяют прибором ПЧФ-2-ВЗГ или ПГФ-11-54 содержание бензина в воздухе баллона. Содержание бензина в масле определяют по ф-ле $X = \sigma V / 10p$, где σ — кол-во бензина в воздухе баллона в мг/л, определенное по прибору, V — объем воздуха в баллоне в л, p — вес взятого для анализа масла в г. Максим. отклонение в определениях $\pm 5\%$, при содержании бензина в масле 0,1—1%.

И. Вольфензон

79167. Следы элементов в пищевых жирах. V. Выделение и определение железа при помощи ионнообменных смол. Вьоке, Пилар-Вильягран (Elementos frazas en grasas comestibles. V. Separación y determinación de hierro usando resinas intercambiadoras. Vioque A., Pilar Villagrán M. del), Grasas y aceites, 1957, 8, № 4, 152—154 (исп.; рез. нем., франц., англ.)

Следы Fe в оливковом масле (М) определяют растворением М в безводн. ацетоне (1:3) и пропусканием р-ра через колонку, наполненную сульфированной катионообменной смолой (зеролит 215; смола аналогична амберлиту IR-1, дуолиту C-10 и дауэр-30), предварительно обработанной к-той и промытой водой до нейтр. р-ции. Fe вымывают 4 н. HCl (скорость пропускания р-ра $\leq 0,5$ мл/мин) и определяют колориметрически. В образцах, содержащих 1,22—16,0 ч. Fe на 1 млн. ч. М, выделено 95—113% Fe от исходного кол-ва, что указывает на то, что все Fe в М находится в ионной форме. Часть IV см. РЖХим, 1958, 58891. И. Гонсалес

79168. Быстрый метод определения общего и нейтрального жира. Скоробогатая Н. Я., В сб. В борьбе за техн. прогресс. № 2. Краснодар, «Сод. Кубань», 1957, 103—105

Сущность метода определения общего жира заключается в расщеплении мыла разб. H_2SO_4 , извлечении жира бензином и взвешивании остатка после отгонки бензина. Для определения нейтр. жира используют метод, применяемый для определения мыла в масле. Примененные методы в 3 раза ускоряют проведение анализов.

И. Вольфензон

79169. Спектрофотометрическое изучение процессов рафинации жиров и масел. I. Соевое масло. Курита (Kurita Kiyoshi), Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists Soc., 1956, 5, № 6, 347—349 (японск.)

Приведены результаты спектрофотометрич. изучения соевого масла. Найдено, что максимумы поглощения у неочищ. масла наблюдаются при 232, 260—280, 420, 445, 475, 535, 610 и 670 мμ, что связано с наличием у масла диеновых, триеновых и тетраеновых сопряженных систем, в том числе принадлежащих каротиноидам, а также с наличием производных хлорофилла. Отбелка масла вызывает сильное изменение спектра: степень поглощения уменьшается при 232 мμ и заметно увеличивается при 258, 268, 280, 300, 315 мμ (последние два максимума соответствуют сопряженным тетраеновым к-там). Поглощение, характерное для каротиноидов, исчезает; поглощение, характерное для производных хлорофилла, значительно уменьшается и смещается к 600 и 650 мμ. Дезодорация приводит к небольшому увеличению поглощения при 232 мμ и к уменьшению поглощения при 300 и 315 мμ.

Е. Гаврилов

79170. О получении бесцветных олеинов. Лейн (Asesca de la fabricacion de oleinas mas decoloradas. Loew Guillermo), Industria y química, 1955, 17, № 1, 263—264, 278 (исп.)

Сформулированы условия получения бесцветных «олеинов» (О) [жировая часть мыла (С)]. Чем меньше кол-во нейтр. жира содержится в С, тем меньше окрашены получаемые О. Разложение С-той следует производить в возможно более разб. водн. р-ре при возможно более низкой т-ре и время сокращать до минимума. Длительное кипение, а также контакт с воздухом приводят к нежелательному образованию оксикислот и продуктов полимеризации. Указано, что процесс получения бесцветных О можно облегчить применением SO_2 . Приведена технологич. схема процесса.

И. Гонсалес

79171. О жире печени *Laetopeta morzum* Matsubara. III. О составе низкокипящих фракций неомыляемых продуктов. Комори, Агава, Хирао Кумата (Komori Saburo, Agawa Toshio, Hiraio Yoshio, Kumata Koji), Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists Soc., 1956, 5, № 5, 24—27 (японск.)

Часть II см. РЖХим, 1958, 9419.

79172. Коричневоокрашенные оксиполимеры ненасыщенных жиров. Венолия, Тапелл (Brown-colored oxypolymers of unsaturated fats. Venolia A. W., Tappel A. L.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1958, 35, № 3, 135—138 (англ.)

Изучена оксиполимеризация ненасыщ. жиров в присутствии белков и аминокислот (в основном системы жир *Alosa menhaden* — водн. яичный альбумин) с целью выяснения механизма образования коричневоокрашенного полимера. Показано, что р-ция карбоксильных групп, образующихся при распаде перекисей жиров, с аминогруппами белков не является основной в образовании коричневого полимера.

79173. Значение кислотного числа для оценки качества свиного жира. Вурцигер, Линдеман (Über

die Bedeutung der Säurezahl für die Beurteilung von Schweineschmalz. Wurziger J., Lindemann E.), Fleischwirtschaft, 1958, 10, № 3, 152—156 (нем.; рез. англ., франц., исп.).

На основании изучения литературного материала авторы устанавливают, что кислотное число характеризует качество и свежесть необработанного свиного жира и что при дальнейшей обработке и выдержке рафинированного жира оно не изменяется. Библи. 19 назв.

А. Зеленецкая

79174. Вредное действие металлических ионов и их удаление. Применение солей этилендиаминтетрауксусной кислоты. Иидзума Осаму, Кэмикару ноу-су, Chem. News, 1958, 3, № 1, 80—91 (японск.). Обзор. Библи. 108 назв.

Н. Л.

79175. Методика йодометрического определения перекисей в жирах. Седлачек (Metodika na stanovení peroxidu v tucích jodometrickou metodou. Sedláček B. A. J.), Prumysl potravin, 1955, 6, № 12, 610—611 (чешск.).

Определение перекисей в жирах производится так же, как и йодометрич. определение H_2O_2 , но с применением органич. р-рителей (хлф., CH_3COOH , CCl_4). Определение проводится в колбе с холодильником, доступ воздуха исключается вентилем Бунзена. Р-ция проходит в атмосфере CO_2 , возникающего в процессе р-ции и вытесняющего воздух из колбы, при повышенной т-ре. Если применяемый р-ритель или дистил. вода содержат в-ва, способные связывать йод, то к смеси добавляется разб. р-р йода в данном р-рителе.

М. Юржица

79176. 25 лет применения непрерывной гидрогенизации жиров в СССР. Панышев А. С., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 87—91. Обзор.

Н. Л.

79177. О строении твердых изоолеиновых кислот, образующихся в процессе гидрогенизации растительных масел. Артамонов П. А., Миронова А. Н., Тр. Вес. и-и. ин-та жиров, 1957, вып. 17, 55—62.

С помощью спектров комб. расс. и ИК-спектров установлено, что твердые изоолеиновые к-ты (К), полученные при гидрогенировании растительных масел, имеют транс-конфигурацию (характерные частоты спектра комб. расс. 1669—1675 cm^{-1}), но не содержат транс-изомеров с двойной связью между вторым и третьим (от карбоксильной группы) атомами. Результаты определения констант равновесия р-ции насыщения К йодом (3,8; 2,9; 3,2 и 3,4 для подсолнечного, хлопкового, соевого и рапсового масла соответственно), а также то, что К не эламинируются в присутствии Se или HNO_3 , подтверждает транс-конфигурацию К. Приведены ИК-спектры К гидролизованного соевого масла и методика измерения констант равновесия. Г. Молдованская

79178. Установка для расщепления жиров. Кларк, Олеон («Package» fat splitter cuts production costs. Clarke William C., Olson K. R.), Chem. Process., 1957, 20, № 9, 116—117, 119 (англ.).

Краткая схема процесса и размещения оборудования для безреактивного расщепления жиров (при 260°) на непрерывнодействующей установке. Г. Фрид

79179. Метиловые эфиры насыщенных жирных кислот. Кой (Methylesters van verzadigde vetzuren. Kooij L.), Chem. courant, 1956, 55, № 1769, 168—172 (гол.).

79180. Разделение и идентификация жирных кислот. Часть XIX. Анализ жирных кислот натуральных жиров с помощью хроматографии на бумаге. Нода, Хираяма, Иноуэ, Нихон ногэй какаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 30, № 2, 106—111 (японск.; рез. англ.).

Смесь метиловых эфиров жирных к-т (ЖК) можно хорошо разделять хроматографированием на бумаге

в виде их соединения с ацетатом ртути. При испытании метода обращенной фазы при хроматографировании на бумаге эфиров гидроксамовых к-т установлено, что чувствительность и разделяющая способность этого метода ниже, чем для 2,4-динитрофенилгидразинов ЖК. Применяя предварительную фракционную перегонку метиловых эфиров ЖК с последующим применением различной техники хроматографирования их на бумаге в виде гидроксамовых к-т, 2,4-динитрофенилгидразонов и соединений с ацетатом ртути, уточнен состав ЖК жира коровьего молока с применением относительно малых кол-в исходного жира. Часть XVIII см. РЖХим, 1958, 65687.

Н. Соловьева

79181. Разделение кислот китового жира кристаллизацией с мочевиной. Дудкин М. С., Скорнякова Н. С., Масл.-жир. пром-сть, 1958, № 8, 19—21.

Изучена возможность и условия разделения жирных к-т китового жира на фракции насыщ. и ненасыщ. к-т, кристаллизацией с мочевиной (I). Смесь к-т имела йодное число (ИЧ) 93,9; число нейтр-ции (ЧН) 194,3; т. пл. 31,5°. 1 ч. этой смеси к-т вносили в 20 мл насыщ. р-ра I в метаноле, нагревали до растворения и охлаждали до ~ 20°. Выпавшие кристаллы отсасывали на воронке Бюхнера и промывали насыщ. р-ром I в CH_3OH . После просушивания при ~ 20° часть кристаллов обрабатывали теплым насыщ. р-ром NaCl в дистил. воде; выделившиеся к-ты извлекали эфиром (Э). По окончании отгонки Э к-ты высушивали в токе CO_2 . Из фильтрата после отгонки метанола извлекали к-ты. Первый полученный образец имел ИЧ 52,8; ЧН 222,1; т. пл. 41,0. Пенообразующая способность мыла при 20° — 440 мл, при 60° — 340 мл. Второй образец имел ИЧ 64,9; ЧН 216,0; т. пл. 36,5 и пенообразующую способность мыла при 20° 510 мл, при 60° 600 мл. Из смеси к-т в первую очередь осаждаются насыщ. к-ты. При увеличении кол-ва мочевины до соотношений 6:1, 8:1 и 10:1 кол-во к-т, переходящих в комплекс, возрастает до 80%, а в фильтрате остается смесь с ИЧ ~ 245. Эта смесь высоконенасыщ. к-т не образует комплексов соединений с I. Величины, характеризующие поверхностное натяжение и пенообразующую способность Na-солей, подтверждают пригодность выделенных к-т для мыловарения. Кислородные числа фракции ненасыщ. к-т при 60, 90, 100 и 140° указывают на возможность применения этих к-т для изготовления лаков горячей сушки.

А. Зеленецкая

79182. Изучение изоолеиновых кислот. Часть IV. Комплексы с мочевиной для выделения фракции изоолеиновой кислоты. Махадеван, Суббарам (Studies on iso-oleic acids: Part IV — Urea complexes for the segregation of iso-oleic acid fractions. Mahadevan A. P., Subbaram M. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, B — C16, № 1, B15—B18 (англ.).

Фракции, богатые изоолеиновыми к-тами (К), выделены из смеси жирных к-т гидролизованного жира (ГЖ) и говяжьего жира (Ж) с помощью насыщ. р-ра мочевины в метаноле. Исходная смесь ГЖ имела йодное число (ИЧ) 71,0 и эквивалент нейтр-ции 288,9 (средний мол. вес); смесь жирных к-т Ж — ИЧ 36,4 и эквивалент нейтр-ции 277,0. Смесь жирных к-т, подлежащих переработке (1 ч.), прибавляли к горячему метанолу р-ру мочевины (4 ч.), нагревали до кипения и оставляли на кристаллизацию. Кристаллы отделяли от р-ра, который концентрировали упариванием и оставляли на кристаллизацию (условия указаны). Полученные указанным образом кристаллич. фракции подвергали дополнительной обработке мочевиной, в результате чего были получены новые кристаллич. фракции и фильтраты. Объединение тех и других для повторных обработок мочевиной иллюстрировано схемами (одна для ГЖ, другая для Ж). В полученных фракциях к-т определяли ИЧ, которые служили крите-

рием для получения смесей, подвергаемых дальнейшей обработке в целях выделения К ртутным методом. С этой целью подходящие фракции расплавлялись (17 г из смеси ГЖ) и прибавлялись в горячем виде к р-ру ацетата ртути (17 г) в метаноле (17 мл) и лед. CH_3COOH (13 мл). После 12 час. отстаивания выпавший твердый остаток отфильтровывали и отпрессовывали, а фильтрат разлагали конц. HCl (15 мл) при охлаждении; ненасыщ. к-ты вместе с их метиловыми эфирами экстрагировали эфиром, после удаления которого выделяли в свободном виде к-ты. Выход из ГЖ 7,66 г; ИЧ 80,5, выход из Ж 1,5 г, ИЧ 72,8. Часть III см. РЖХим, 1958, 62448. Т. Волкова

79183. Получение пальмитиновой кислоты фракционированной дистилляцией жирных кислот хлопкового масла. Дмитриевская М. В., Раемская Н. П., Зеленецкий Н. Н., Масл.-жир. пром-сть, 1958, № 4, 22—24

Фракционированную дистилляцию жирных к-т хлопкового масла и жирных к-т соапстока хлопкового масла осуществляют с применением стеклянной колонки внутреннего диам. 28 мм и высотой рабочей части 900 мм. Рабочая часть колонки и ее нижняя часть с капельником для подсчета флегмы находится в вакуумной рубашке. Колонку засыпают стеклянными кольцами Рашига (4 мм), слоем 100 мм, а поверх них на высоту 300 мм — стеклянными тонкостенными матированными кольцами Рашига (3 мм). Эффективность колонки ~ 14—15 теоретич. тарелок. Колонка работает при остаточном давлении в приемнике 0,5—1,5 мм рт. ст. Перепад давления по колонке 5—8 мм рт. ст. Ректификацию проводят при флегмовом числе 25—28, производительность 5,5—6,5 г/час. Установлено, что основное кол-во пальмитиновой к-ты содержится во 2-й и 3-й фракциях. Общий выход 19—20%, от исходной смеси к-т, а в пересчете на пальмитиновую к-ту 18—19%, чистота продукта 93—95%. Дистил. жирные к-ты хлопкового масла и жирные к-ты соапстока близки как по выходам, так и по хим. составу.

И. Вольфензон

79184. Приготовление двуосновных кислот из жирных масел. VI. Окисление рицинолевой, капроновой, каприловой, масляной, себадиновой и адипиновой кислот азотной кислотой под давлением. Кобаяси, Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists Soc., 1956, 5, № 2, 17—21 (японск.)

79185. Синтезы некоторых глицеридов с азотсодержащими группами. Арпино, Ячини (Synthese einiger Glyceride mit stickstoffhaltigen Gruppen. Arpino A., Jacini G.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1958, 60, № 1, 1—3 (нем.)

При взаимодействии ацетонглицерина с монохлорацетилхлоридом (I) в присутствии пиридина получен хлорацетилацетонглицерин, из которого гидролизом в присутствии *n*-толуолсульфокислоты получен α -хлормоноацетин (II). Действием на II хлоридов органич. к-т получен монохлорацетилдиацилглицерин, в котором Cl легко замещается N-содержащими группами морфолина, пиперидина и пиперазина. С гексаметилендиаминном получена смесь в-в с различной степенью замещения, практически не разделяющаяся ректификацией. N-содержащие жиры, а также их хлористоводородные и азотнокислые соли легко растворимы в неполярных р-рителях и нерастворимы в воде. Р. Левитайнате

79186. Чистый ланолин. Харати, Скин, Леонте (Lanolina purā. Harati Isabella, Schip Rose-Thea, Leonte Eugenia), Rev. chim., 1957, 8, № 11, 703—709 (рум.; реф. русск., франц., англ., нем.)

Кратко описаны схемы установки и технологич. процесса нового адсорбционного метода получения из шерсти ланолина (Л) и его очистки. Водн. эмульсию Л (после промывки шерсти) взбалтывают при оптималь-

ном pH с CaSO_4 (который колич. адсорбирует Л), отсасывают его в вакууме или отжимают на фильтрпрессе, сушат при 50° (в темноте) и, после дробления, извлекают Л бензином, по принципу противотока, в колонках. 15%-ные бензиновые р-ры Л очищают хроматографированием в колонках (высота: диам. = 20:1), содержащих специально обработанную мелко гранулированную Al_2O_3 (1 л р-ра Л/1 кг Al_2O_3), регенерируют прокаливанием при 500°.

А. Марин

79187. Холестерин. Его физические и химические свойства и получение. Лоуэр (Cholesterol: notas sobre su preparacion y propiedades. Lower Edgar S.), Chemia (Argent.), 1954, 16, № 106, 13—16 (исп.)

79188. Основы теории и практики непрерывного окисления *n*-парафинов с короткой цепью в жидкой фазе. Цыковский В. К., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 3, 440—452

Приводится описание метода синтеза высших жирных к-т непрерывным жидкофазным окислением жидких парафинов. Высказана гипотеза, по которой парафиновые углеводороды окисляются с образованием акцилгидроперекисей, первичным и основным продуктом распада которых являются первичные и вторичные спирты. Основная масса карбонильных соединений образуется последующим окислением спиртов. Жирные к-ты являются результатом окисления кетонов и альдегидов. Данные получены на крупной установке. Сырьем являлись жидкие парафины, получающиеся депарафинизацией дизельных топлив мочевиной. Выходы товарных фракций жирных к-т почти не отличаются от выходов, обычно получаемых при первич. окислении твердых высших парафинов.

М. Станюковская

79189. Сульфирование парафинового масла. Браво-Орденес, Медина-Кастро, Сотомайер-Кироес (Sulfonacion de un aceite parafinico) (conclon). Bravo Ordenes Raul, Medina Castro Jorge, Sotomayor Quiroz Lider), Colegio farm., 1956, 13, № 158—160, 45—47 (исп.)

79190. Применение объемного анализа при изучении восков для полов. Фрампп, Риддик (Titrimetric studies of floor waxes. Frump John A., Riddick John A.), Soap and Chem. Specialties, 1956, 32, № 7, 125—127 (англ.)

79191. К вопросу о выпуске туалетных мыл с 80%-ным содержанием жирных кислот. Клепиков Л. А., Масл.-жир. пром-сть, 1956, № 6, 17—18

79192. Приготовление туалетного, косметического и технического мыла из мыльной основы. Кочковский (Gotowanie i szlifowanie mydla podstawowego na mydla toaletowe, kosmetyczne i lecznicze. Koczkowski Pawel), Techn. przem. spozywc., 1956, 5, № 4, 124—126 (польск.)

Подчеркивается необходимость употребления тщательно рафинированных жиров и саломаса и соблюдения полноты омыления жиров для получения высококачеств. мыла.

М. Землянухина

79193. Автоматизация в мыловарении. Русенгрен (Automation i tvål. Rosengren Lars), Tekn. värld, 1956, 34, № 15, 4—5 (шведск.)

Описана схема произ-ва мыла с автоматич. управлением.

Н. Л.

79194. Мыла и синтетические моющие средства. Мёбиус (Seifen und Syndets. Möbius Klaus), Chemiker-Ztg, 1958, 82, № 11, 405—410 (нем.)

Статистический обзор произ-ва и потребления мыл и синтетич. моющих средств за 1950—1957 гг. в США, ФРГ, Франции и других странах.

Р. Левитайнате

79195. Неионогенные поверхностно-активные вещества. I. Химия и производство. Рафаэл (Nonionic surface active agents. I. Chemistry and manufacture

Raphael Leon), Manufact. Chemist, 1958, 29, № 3, 105—108 (англ.)

79196. Дeterгенты из сахаров. Хассе (The sugar detergents. Hass H. B.), Manufact. Chemist, 1958, 29, № 4, 152—153 (англ.)

При частичной этерификации сахаров жирными к-тами получают эфиры (I), применяемые в качестве детергентов. Шампуни на основе I не раздражают глаза. I входят в состав зубных паст, применяются для приготовления пищевых эмульсий. I не токсичны и применяются для эффективного мытья фруктов и овощей. I предотвращает Са-дефицит в костях лиц, страдающих старческим или иным расстройством переваривания жиров, и входят в диету указанных лиц. I замедляют процесс черствения хлеба. I тверды, хорошо растворяются в воде, чистые I бесцветны, не имеют запаха, безвкусны, съедобны, усваиваются организмом. I получают переэтерификацией метиловых (II) или этиловых (III) эфиров жирных к-т или их триглицеридов сахарами в среде диметилформамида (IV), $(CH_3)_2SO$ или пирролидона в присутствии основных катализаторов. II или III с избытком сахарозы (V) нагревают в IV в течение нескольких часов с перемешиванием при 90° и давл. 90 мм рт. ст. и в присутствии K_2CO_3 . Катализатор удаляют. IV отгоняют, с помощью воды и бутанола отделяют I от избытка V. Для получения I, пригодных для пищевых целей, необходимо удалить из продукта следы IV. При р-ции 2 моль II или III с 1 моль V получают диэфиры. Сравниваются стоимости I и других неионных детергентов.

М. Каплун

79197. Выделение технической фракции спиртов из неомыляемых — II. Тютюняков Б. Н., По-столюный А. Н., Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 4, 27—30

Изучены методы выделения технич. фракции спиртов или кетонов из неомыляемых-II, получаемых при произ-ве синтетич. жирных к-т (фракционированная разгонка, метод «потения» неомыляемых; прессование неомыляемых, закристаллизованных при ~ 20°, выделение с помощью мочевины, кристаллизацией из р-рителей и экстракцией спиртов р-рителями). Найдено, что лучшие результаты дает экстракция спиртов 85—80%-ным этиловым спиртом при 50—55° (выход спиртов 30%). Этиловый спирт можно заменить водн. р-рами метилового или пропилового спирта. Лучшим сырьем для получения высокомолекулярных спиртов являются неомыляемые-II с гидроксильным числом > 70 и карбонильным < 25. Полученную фракцию спиртов рекомендуется сульфировать для получения моющего препарата, а парафиновую — направлять вновь на окисление. Добавление к окисляемому парафину этой фракции уменьшает выход нежелательных летучих продуктов окисления. Экстракция легко осуществляется в заводских условиях как в виде непрерывного, так и периодич. процесса.

И. Вольфензон
79198. Реакции жирных аминов с окисью этилена. Комори. Сакакибара, Фудзивара (The reaction of fatty amines with ethylene oxide. Komori Saburo, Sakakibara Seizaburo, Fujiwara Akira), Technol. Repts Osaka Univ., 1956, 6, Oct., 387—391 (англ.)

Изучались р-ции лауриламины (I) и стеариламины (II) с CH_2CH_2O (III) при 110, 150, 190 и 230° в присутствии Na, NaOH, KOH, Na_2CO_3 и K_2CO_3 , а также без катализаторов. 20 г I или II обрабатывают III ($200 \pm \pm 20$ мл/мин при 20°) при одной из указанных т-р. В присутствии катализатора 1 моль амина поглощает 7 моль III. В отсутствие катализатора поглощается 2 моль III. Из продуктов, полученных без катализаторов, фракционированием выделяют $C_{12}H_{25}N(C_2H_4O)_2$,

т. кип. 179—183°/2 мм, т. пл. 18,7—20,9°, $n_D^{25} 1,4632$, $d_4^{25} 0,9124$, α -нафтилуретан, т. пл. 119,8—120,8°, $C_{12}H_{25} \cdot N(C_2H_4O)_2$ т. кип. 218—224°/5 мм, т. пл. 45,2—46,7°, $n_D^{20} 1,4560$, $d_4^{20} 0,8782$, α -нафтилуретан, т. пл. 116,2—117,1°, $C_{12}H_{25}NHC_2H_4OH$, т. кип. 128°/1 мм, т. пл. 44,8—46,8°, $n_D^{50} 1,4467$, $d_4^{50} 0,8477$ и $C_{12}H_{25}N(C_2H_4O)_2$ т. кип. 186—187°/1 мм, т. зам. —8,2°, $n_D^{12} 1,4669$, $d_4^{12} 0,9389$. Приведены т-ры кипения и дана колич. характеристика фракций продуктов р-ции аминов с III в присутствии сильных и слабых щелочей. Указанные в-ва применяют в качестве эмульгаторов, ингибиторов коррозии, в текстильной пром-сти и для синтеза поверхностноактивных агентов.

М. Каплун

79199. Структура моющих средств. Карьер (Das Strukturprinzip der Waschmittel. Carrière G.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 11, 976—977 (нем.)

Обсуждается связь между свойствами и строением моющих средств (МС). Приведены мол. структуры некоторых типов МС. Указано, что средний мол. вес сульфинолов 170—230, сульфатов жирных спиртов 250, алкиларилсульфонатов 350, алкилполигликолевых эфиров 625 и плуороников 2000—7500.

Г. Шураев

79200. Моющая способность и структура алкилбензолсульфонатов натрия. Огава (Detergency and the structure of sodium alkyl benzene sulfonates. Ogawa Masaya), Technol. Repts Osaka Univ., 1953, 3, № 55—73, 183—189 (англ.)

Изучены т-ры растворения (ТР) и поверхностное натяжение (ПН) тринадцати синтезированных моно- и диалкилбензолсульфонатов. Установлено, что т-ра растворения На-алкилбензолсульфонатов зависит от общего числа атомов С в алкильной цепи. ПН алкилбензолсульфонатов зависит главным образом от длины наиболее длинной части их алкильной цепи, другие алкильные группы не оказывают существенного влияния на ПН, хотя они имеют большое влияние на другие свойства, напр., на растворимость и скорость сульфирования. ТР бинарных смесей не является средней величиной обоих компонентов и имеет более высокое значение. В низкой конц-ии ПН менее растворимого компонента имеет преобладающее влияние на ПН бинарной смеси, но в высокой конц-ии более поверхностноактивный компонент имеет большее влияние на ПН. Исследовано также влияние добавок солей, к-т, щелочей и органич. р-рителей. Ф. Неволин

79201. Новое в области развития эмульгаторов и смачивающих средств. Вельде (Neuentwicklung auf dem Gebiete der Emulgatoren und Netzmittel. Velde H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 24, 726; № 25, 745—747; № 26, 778—781 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждается природа и свойства эмульгаторов и механизм образования эмульсий.
В. Белобородов

79202. Количественное определение жирных спиртов в сульфированных жирных спиртах л-толуидиновым методом. Еркович (Quantitativ-massanalytische Bestimmung von Fettalkohol in Fettalkoholsulfaten nach der p-Toluidin-Methode. Jerkovits J.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1958, 60, № 1, 44—46 (нем.)
Для колич. определения жирных спиртов в сульфированных жирных спиртах (СС) предложено видоизменение л-толуидинового метода. Несульфированную часть сначала экстрагируют петр. эфиром, а остаток, содержащий только СС, определяют осаждением л-толуидином с последующим титрованием щелочью. По расходу щелочи рассчитывают содержание СС. По содержанию несульфированных спиртов рассчитывают степень сульфирования. Методика определения. Сульфированную пасту, содержащую сернистую к-ту или сульфит, окисляют 0,1 н. р-ром йода (синяя окраска должна сохраняться ≥ 2 мин.). Подкисляют р-р 0,5 н.

H_2SO_4 до слабокислой р-ции, добавляют точно измеренное кол-во 0,5 н. H_2SO_4 и по истечении нескольких минут активный хлор оттитровывают, после добавления KJ , тиосульфатом до обесцвечивания. Отвешивают 4—6 г обработанной вышеуказанным способом пасты, растворяют в ≤ 75 мл воды, подкисляют 0,6 мл HCl . Р-р количественно переносят в делительную воронку, смешивают с равным кол-вом этилового спирта и встряхивают с 50 мл петр. эфира. После разделения слоев переносят водно-спирт. р-р в другую делительную воронку и встряхивают с 25 мл петр. эфира. Водно-спирт. слой спускают в стеклянный стакан и выпаривают, испаряют спирт в сушильном шкафу при 105° и остаток используют для определения жирных спиртов. Эфирную вытяжку сушат Na_2SO_4 при $60-65^\circ$ на водяной бане, отгоняют эфир, сушат 20 мин. в эксикаторе и взвешивают. Расчет: результат взвешивания $\times \frac{100}{\text{навеска}}$ = % несulfурируемых и несulfурированных. Для определения жирных спиртов остаток после удаления воды и спирта из водно-спирт. вытяжки переносят в делительную воронку и обрабатывают 25 мл р-ра солянокислого *n*-толуидина (I) в 50 мл этилового эфира. Хорошо встряхивают, и затем разделяют слои. Водн. слой переносят в другую делительную воронку и встряхивают с 25 мл этилового эфира. После отделения органич. слоя реакционную массу снова обрабатывают 10 мл р-ра I в 40 мл воды. После отделения слоев водн. фазу выбрасывают. В колбу для титрования на 750 мл вносят 100 мл спирта, 15 капель о-крезолота и 4—5 капель 0,1 н. $NaOH$ до фиолетовой окраски. Эфирную вытяжку количественно добавляют в этот спирт. р-р, причем индикатор снова желтеет. Далее титруют 0,1 н. $NaOH$ при постоянном встряхивании до фиолетовой окраски. Для титрования совместно экстрагирующегося I смешивают оттитрованный р-р с 1 мл 10%-ного р-ра K_2CrO_4 , нейтрализуют 0,2 мл H_2SO_4 до желтой окраски и титруют 0,1 н. р-ром $AgNO_3$ до красновато-коричневого окрашивания. Расчет: % чистых жирных спиртов = $2(a-b)M/E \times 100$, где a — мл 0,1 н. $NaOH$, израсходованные на титрование, b — мл 0,1 н. $AgNO_3$, израсходованные на титрование, M — мол. вес жирного спирта, E — навеска в г (M определяют по методу Вибольда). Водн. р-р можно развести в мерной колбе на 200 мл и обрабатывать аликвотную часть (25 мл). Анализ длится 1—1,5 часа.

А. Зеленская

79203. Анализ алкилбензолсульфонатов. Бланк (Analysis of alkylbenzene sulfonates. Blank E. W.), Soap and Chem. Specialties, 1958, 34, № 1, 41—44, 107 (англ.)

Описаны методы отбора проб и определения спирто-растворимых в-в, мол. веса, содержания активного в-ва, нейтр. масла и влаги. Определение растворимых и нерастворимых в спирте в-в: растворяют 2 г пробы в 200 мл 95%-ного спирта и нагревают 15 мин. Дают отстояться и декантируют р-р. Добавляют к остатку 100 мл спирта и повторяют операцию. Затем проводят еще две экстракции спиртом (по 100 мл). Осадок переносят в тигель Гуча и промывают осадок спиртом до полного удаления органич. в-ва. Высушивают остаток в тигле до 105° и затем прокалывают при t -ре $\leq 600-650^\circ$. В результате этого получают содержание в-в, нерастворимых в 95%-ном спирте. Содержание растворимых в 95%-ном спирте в-в получают вычитанием из 100% суммарного содержания воды, нейтр. органич. в-в (масло) и в-в, нерастворимых в спирте. Определение веса: спирт. р-р, полученный после удаления нерастворимых в спирте в-в, выпаривают почти досуха и остаток растворяют в 200 мл воды. Прибавляют по каплям разб. HCl (1:1) до кислой р-ции по лакмусу. Добавляют солинокислый бензидин до полного осаднения. Осадок отфильтровывают, промывают

водой. Переносят осадок в стакан и промывают несколько раз декантацией *n*-пентаном, проводя декантируемый р-р через бумажный фильтр. Осадок на фильтре промывают несколько раз *n*-пентаном и затем высушивают при 100° . Отвешивают 1,3—1,5 г высушенного бензидинового комплекса, добавляют для его растворения 50 мл спирта, титруют до pH 8,5 0,1 н. $NaOH$. Одновременно ставят контрольный опыт. Мол. вес соли вычисляют по ф-ле $[P \cdot 1000 / (a-b) \cdot N] - 70$, где P — вес бензидинового комплекса, $(a-b)$ — разность между кол-вами $NaOH$ (в мл), истраченными на титрование образца и контрольной пробы, N — нормальность р-ра, мол. вес алкилбензола = мол. весу соли — 102. Объемный метод определения содержания алкилбензолсульфоната состоит в титровании р-ра пробы стандартным р-ром цетилтриметиламмонийбромидом. Определение нейтр. масла производят экстракцией его петр. эфиром или *n*-пентаном из спирто-водн. р-ра испытуемой пробы. Влагу определяют с помощью реактива Фишера.

Ф. Неволина

79204. Исследование основ процесса стирки. I. О загрязненных и связи их с тканью. Вак, Нюффел (Untersuchungen über die Grundlagen des Waschvorganges I: Über den Schmutz und seine Haftung. Vaack S. V., Nuffel A. van), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1958, 60, № 1, 29 (нем.)

79205. Рациональное фильтрование при химической чистке. Бейтлер (Rationelles Filtrieren in der chemischen Reinigung. Schweiz. Beutler Fr.), Chemischreiniger und Färber, 1958, 11, № 1, 7—8 (нем.) Обсуждаются методы отделения р-рителей от загрязнений в процессе хим. чистки одежды. Из трех методов, используемых для этой цели: дистилляция, центрифугирование и фильтрование, отдается предпочтение последнему.

Ф. Неволина

79206. Прачечные и химчистка в США. Раупах (Die Wäscherei und Chem. Reinigung in USA im Wandel der Zeiten. Raupach Fred), Wäscherei-Techn. und -Chem., 1958, № 6, 380, 382 (нем.)

Описано современное состояние и перспективы усовершенствования прачечных и химчисток в США.

Р. Левитанайте

79207. Отбеливающие агенты. Зусман, Леннон, Тобин (Brightening agents. Zussman H. W., Lennon W., Tobin W.), Soap and Chem. Specialties, 1956, 32, № 8, 35—39, 81 (англ.)

79208. Практические методы оценки шампуней для волос. Фриделл, Рид (Practical method of evaluating hair shampoos. Fredell W. G., Read R. R.), Soap and Chem. Specialties, 1956, 32, № 8, 40—42 (англ.)

79209. Влияние современных моющих средств для домашнего употребления на медь. Фиртель (Verhalten von neuzeitlichen Haushaltwaschmitteln gegen Kupfer. Viertel O.), Seifen-Ole-Fette-Wachse, 1958, 82, № 23, 680—682 (нем.; рез. англ., франц., исп.) Указано, что современные моющие средства обладают корродирующим действием на медь и что выбор материалов для моющих машин становится все более затруднительным.

Н. Любошиц

79210 П. Способ извлечения жирных масел и белков из жиродержащих материалов. Гао (Process for the extraction of fatty oils and proteins from oleaginous materials. Kao Wilson S.), Пат. США 2773888, 11.12.56

Запатентован способ извлечения жира и белков из жиродержащих материалов животного или растительного происхождения, отличающийся тем, что вместо прессования или экстракции р-рителем осуществляется физ.-хим. воздействие на исходный материал, вызывающее разрушение его тканевой системы. Жиродер-

жащий материал в форме лепестка подвергают обработке в течение $\geq 0,5$ часа 0,5—1,5%-ным водн. р-ром эмульгирующего агента (мыла) при повышенной т-ре, но не выше т-ры коагуляции белков данного материала. При этом образуется нестойкая эмульсия типа масла в воде. Эмульсию отделяют от обрывков ткани и нерастворимых в-в, а затем отделяют жир от белков и углеводов. Отделенные от эмульсии нерастворимые в-ва обрабатывают р-ром NaCl для дополнительного извлечения жира, белков и углеводов. Напр., для извлечения кокосового масла из кофры энергично перемешивают полученный из нее тонкий лепесток с 0,5—1,5%-ным водн. р-ром мыла (в кол-ве ~ 4 л на 1 кг лепестка) при нагревании в течение $\geq 0,5$ часа до т-ры $\geq 70^\circ$ и не выше т-ры коагуляции белков вплоть до образования эмульсии, имеющей внешний вид молока и консистенцию сливок. Эмульсию отделяют и ей дают отстояться, в результате чего масло отделяется от белков и углеводов и всплывает на поверхность.

Г. Фрид
79211 П. Установка для непрерывной и быстрой нейтрализации жиров. Режи (Appareillage destiné à obtenir la neutralisation continue et rapide des corps gras. Regis Jacques). Франц. пат. 1125829, 8.11.56
Для устранения омыления масел (М) при нейтр-ции щелочью (Щ) предлагается установка, в которой действии Щ на М продолжается не более секунды. Это достигается тем, что Щ добавляют в кол-ве, требуемом только для нейтр-ции свободных жирных к-т. М и Щ проходят через интегратор, в котором осуществляется их контакт в тонком слое. Нейтрализат поступает на разделительный аппарат, через который его пропускают тонким слоем под вакуумом, затем быстро нагревают и направляют на центробежный сепаратор для отделения soapstocka. Промывки М после такой обработки не требуется. Обесцвечивание М более совершенно, процент нейтр. М в soapstocke меньше, чем при других методах нейтр-ции. Приводится описание и схема установки.

А. Емельянов
79212 П. Рафинация жира ионообменными смолами. Хазанов, Кунин, Маттиков, Терман (Purification of glyceride oils by means of ion-exchange resins. Chasanov Martin G., Kunin Robert, Mattikow Morris, Thurman Benjamin H.) [Benjamin Clayton, Refining, Unincorporated, Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2771480, 20.11.56

Зпатентован способ рафинации хлопкового, льняного, соевого и кукурузного масел путем адсорбции свободных жирных к-т (ЖК) и красящих в-в этих масел сильно щел. анионообменной смолой. После отделения масла от смолы из нее сначала удаляют адсорбированные красящие в-ва водн. р-ром окислителя, напр., водн. р-ром гипохлоритов или H_2O_2 , а затем удаляют адсорбированные смолой ЖК водн. или спирт. р-ром NaOH, содержащим растворимое поверхностно-активное в-во. После указанной обработки смола может быть вновь использована в производственном цикле. Описанный процесс можно применить и для рафинации масла в мисцелле. Пример. Образец (А) хлопкового масла (7,3% свободных ЖК и 10,4 красных при 35 желтых по Ловибонду) и образец (В) хлопкового масла (0,9% свободных ЖК и 4,6 красных при 35 желтых) разбавляют равными объемами гексана, а затем 600 мл каждой из полученных мисцелл пропускают через колонну со слоем шаровидных частиц сильнощел. смолы. Содержание свободных ЖК в очищ. таким путем образце А 0,02%, а в очищ. образце В 0,01%. Для регенерации смолы через нее пропускают в течение 30 мин. 5%-ный р-р гипохлорита Na, а затем ~ 600 мл 4%-ного водн. р-ра NaOH, содержавшего 0,5% неионогенного поверхностно-активного в-ва (n-дизобутилфеноксиполиэтоксигексанола), при этом смолу поддер-

живают в разрыхленном состоянии током воздуха, подаваемого снизу колонны. Избыток щелочи вымывают водой. После оседания частиц смолы ее промывают 200 мл этанола, а затем 200 мл гексана.

Г. Фрид
79213 П. Получение стабилизированного рыбьего жира варкой рыбы в растворе, содержащем антиоксидант. Мацухаси Тэцудзиро. Японск. пат. 3929, 28.05.56

Сардины (7 кг) варят в течение 30 мин. в 10 мл воды, содержащей р-р 1 г бутилоксианизола (I) в 20 мл $HO(CH_2)_3OH$. Всплывший и отпрессованный жир соединяют, фильтруют и подвергают щел. рафинации; получают жир, который после стояния на воздухе при 70° в течение 1000 час. имел кислотное число 2,6—3,3, тогда как жир, полученный без применения I, имел кислотное число 7,6.

Е. Гаврина

79214 П. Выделение жирных кислот из гвайюловой смолы. Мико, Банган (Isolation of fatty acids from guayule resin. Meeks James W., Banigan Thomas F., Jr) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2744125, 1.05.56

Патентуется способ выделения из гвайюловой смолы жирных к-т (ЖК), главным образом линолевой, пальмитиновой и стеариновой, содержащихся в смоле в кол-ве 37, 4 и 1,6% соответственно. Смолу омыляют избытком водн. р-ра NaOH, KOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 и т. п. при 20—100°. Эфирное масло удаляют до или во время омыления. После омыления удаляют неомыляемые в-ва из реакционной смеси и последнюю обрабатывают к-той (H_2SO_4 , CH_3COOH , HCl и др.) до слабокислой р-ции, при этом осаждаются ЖК, которые подвергают очистке. Очищ. ЖК разделяют фракционированной кристаллизацией из р-рителей с постепенным понижением т-ры до -75° или другими методами, напр., спирто-свинцовым, бромированием смеси ЖК, хроматографией в колонне с применением активированной Al_2O_3 или силикагеля в качестве адсорбента. Пример. 4000 г неочищ. гвайюловой смолы омыляют 400 г р-ра NaOH в 5 л воды (95°, 2 часа), реакционную смесь дважды экстрагируют петр. эфиром и трижды эфиром и после удаления р-рителя извлекают 1883 г неомыляемых в-в. Затем омыленный продукт обрабатывают HCl (к-той) и получают 1920 г смеси насыщ. и ненасыщ. ЖК. Р-р 400 г этой смеси в 3,6 кг ацетона охлаждают до -20° , а затем до -40° , при этом выкристаллизовывается 35 г насыщ. ЖК (эвтектич. смесь пальмитиновой и стеариновой к-т с т. пл. 54—54,5, мол. в. 269 и йодным числом 1,1). После удаления последних р-р охлаждают до -55° и далее до -75° , при этом выкристаллизовывается 282 г ненасыщ. ЖК, которые затем перекристаллизовывают из гексана при -60° . Эти ЖК имеют т. пл. $-8,5$, n_D^{20} 1,4704, d_4^{20} 0,9036, мол. в. 281 и йодное число (Ганус) 175 и представляют собой α -линолевую к-ту, содержащую $\sim 1,4\%$ линолевой к-ты.

Г. Фрид
79215 П. Способ димеризации мононенасыщенных жирных кислот. Барретт, Гобел, Питерс (Process of dimerizing monounsaturated fatty acids. Barrett Fred O., Gochel Charles G., Peters Robert M.) [Emery Industries, Inc.]. Пат. США 2793219, 21.05.57

Мононенасыщенные жирные к-ты (К) растительного, животного (в том числе и от морских животных) или синтетич. происхождения, содержащие 11—22 атомов С, димеризуют нагреванием в присутствии 2—6% глины (Г) и 1—5% воды при 200—260° в течение 2—4 час. под давл. 4,9—11,2 атм (или без давления). Выходы димеров достигают 60%. По окончании р-ции из смеси отгоняют воду, остаток фильтруют (в присутствии воды фильтрование становится невозможным) и фильтрат перегоняют. Для р-ции пригодны

смеси К. Димеризуемые К могут содержать 5–40% насыщ. и 5–15% полиненасыщ. к-т. Перечислены Г, пригодные как катализаторы р-ции. Напр., 100 ч. продажной олеиновой к-ты (I), 4 ч. глины из Пайкс-Пика (штат Джорджия) и 2 ч. воды нагревают в качающемся автоклаве при 240° в течение 4 час. Содержимое охлаждают до ~100°, снижают давление (при этом отгоняется вода), фильтруют и фильтрат перегоняют при 2 мм рт. ст. и т-ре в кубе ≤270°. Дистиллят состоит главным образом из I (55 ч.). Кубовый остаток (45 ч.), с цветностью по Гарднеру 8, состоит из полимерных к-т. Аналогично с применением в качестве катализатора «филтрола» димеризуют I, К из животного жира, ундециленовую, эруковую и элаидиновую к-ты. Описана димеризация жирных к-т, обогащенных I и полученных расщеплением, перегонкой и осветлением к-т пищевого оливкового масла. Приведены способы димеризации К в различных условиях.

М. Каплун

79216 П. Дезодорация рыбьего жира. Такуми Сидзуо, Такасато Сёдзо, Кувата Цутому. Японск. пат. 284, 20.01.56

Китовый жир (йодное число 117,5) гидрируют в присутствии 0,2% Ni-катализатора в течение 5 час. При нормальном давлении и 110° получают свободный от запаха рыбы продукт с йодным числом ~80.

Е. Гаврина

79217 П. Метод изготовления маргарина. Шмидт, Шейфер (Method of making margarine. Schmidt Werner H., Shafer Stanley I.) [Lever Brothers Co.] Пат. США 2772976, 4.12.56

Для получения маргарина смесь установленных кол-в жира, молока и части соли и воды в виде эмульсии (Э) охлаждают так, чтобы вызвать кристаллизацию только глицеридов с высокой т-рой плавления, затем быстро охлаждают до более низкой т-ры и перемешивают с остальной частью соли и воды, которые предварительно охлаждают. Соотношение кол-в воды при 1-ом и 2-ом смешиваниях может находиться в пределах 9:11 и 9:1, преимущественно же в пределах 1:1 и 3:1. Часть охлажд. Э поступает обратно в произ-во для смешивания с исходной Э в соотношении от 1:10 до 15:10. Пример. 109 кг жира (т. пл. 35,5° по Вилли) смешивают с 15,5 кг воды, в которой предварительно растворяют ~2,2 кг сухого молока и 2,7 кг соли. Полученную Э пропускают через установку для предварительной кристаллизации, а затем через установку для быстрого охлаждения и смешивания. Часть охлажд. Э возвращают обратно, добавляя ее в соотношении 1:2 к неохлад. Э. Смесь должна содержать 80% жира. Т-ра смеси в смесителе 36,7°, при входе в охладитель 29,4° и после охлаждения 4,4°. Р-р соли имеет начальную т-ру 10°, после охлаждения -1,1°. Т-ра смеси при штамповке 15,6°.

А. Емельянов

79218 П. Синтетические воски и способы их получения. Фишер (Synthetic wax materials and method of preparing the same. Fischer Elias) [Armour and Co.] Пат. США 2772473, 27.11.56

Патентуется состав, позволяющий получить твердую блестящую пленку и представляющий собой эмульсию из воды, эмульгатора и соли трет-диэтанол-амина (I), содержащего алкильную группу с C₁₂—C₂₂, и насыщ. жирных к-т (ЖК) или монооксигирных к-т с C₁₄—C₂₂, в частности соли диэтанолстеариламина (II) и стеариновой к-ты. Для получения особенно твердого воскового материала к-ты и амин следует брать в точно эквимолекулярном отношении. Предлагается также получение полировочной пасты смешением указанных солей с воском (напр., церезином) медленным добавлением р-рителя (керосина, скипидара) к расплавленной смеси при перемешивании с

последующим охлаждением смеси до получения пластического продукта. Примеры. 1) Получение солей: к расплавленному 370 г II добавляют при перемешивании 280 г смеси ЖК (6 вес. ч. пальмитиновой, 90 вес. ч. стеариновой и 4 вес. ч. олеиновой к-т), т-ра поддерживается при 80° до гомогенизации смеси, которая затвердевает при охлаждении до 62–65°; 2) Получение восковой эмульсии: смесь из 4 вес. ч. трет-этаноламинолеата растворяют в 12 вес. ч. расплавленного продукта, полученного в предыдущем примере, добавляют 84 вес. ч. кипящей воды и энергично перемешивают до получения гомог. эмульсии, которую затем охлаждают до ~20°; 3) Получение полировочной пасты: к 8 вес. ч. полученных в первом примере солей добавляют 6 вес. ч. церезина и 1 вес. ч. парафина с т. пл. 60°, смесь расплавляют, а затем к ней добавляют при перемешивании 16 вес. ч. скипидара и медленно охлаждают.

79219 П. Эмульгирующиеся полиэтиленовые воски и их получение. Эрчак, Блейзек (Emulsifiable polyethylene waxes and preparation thereof. Erchak Michael, Blazek Robert J.) [Allied Chemical & Dye Corp.] Пат. США 2766214, 9.10.56

Эмульгирующиеся полиэтиленовые воски получают полимеризацией этилена в присутствии соединений (напр., изопропанола), обеспечивающего наличие в составе молекулы полимера спирт., эфирной, галогеной или концевой винильной группы. Полученный полимер с мол. в. 1000–3000 обрабатывают ненасыщ. алкилфатич. многоосновной к-той с 4–6 атомами С, содержащей по крайней мере одну карбонильную группу, связанную с атомом С, имеющим двойную связь. С этой целью применяют в кол-ве 3–6 вес.% от полимера малеиновую к-ту и ее ангидрид, фумаровую, цитраконовую, мезаконовую, муконовую или анонговую к-ты. Р-цию между полимером и к-той проводят при 175–300° в течение времени (0,5–2 часа при 190–250°), обеспечивающего получение продукта с эфирным числом ~0. Полученный продукт эмульгируют в водн. среде с использованием в качестве эмульгирующих агентов триэтанолamina или морфолина в присутствии жирных к-т. Пример. Теломер полиэтилена с изопропанолом, полученный полимеризацией этилена в присутствии изопропанола в парах при 100–300° и давл. 100–700 атм, обрабатывают малеиновым ангидридом при 200° в атмосфере N₂. Когда р-ция заканчивается, массу продувают ~20 мин. N₂ для удаления избытка малеинового ангидрида. Полученный продукт хорошо эмульгируется.

А. Петраш

79220 П. Улучшенный твердый отметочный состав. Вильямс (Improved solid marking mediums. Williams John Guilfoyle) [John Lewis and Co. Ltd.] Англ. пат. 743771, 25.01.56

Патентуется улучшенный твердый состав для нанесения отметок на ткани (заменитель портяжного мелка). Отметки легко исчезают при умеренном нагреве (при глажении). Состав включает: ≤85 вес.% одного или нескольких кристаллич. веществ, химически инертных к тканям и легко летучих при нагреве или при ~20° (напр., нафталин, бензойная к-та); и 0,25–15 вес.% связующего в-ва, улетучивающегося при нагреве или остающегося на ткани в виде невидимого остатка после удаления основного материала (напр., парафиновые воски, карнаубский воск, стеариновая к-та, уротропин, мочевины, бензидин, п-дихлорбензол, кумарин). Рецептатура (в вес. ч.): 1) нафталин 97, стеариновая к-та 2, бензойная к-та 1; 2) бензойная к-та 95, уротропин 5; 3) нафталин 100, бензидин 1, парафиновый воск (т. пл. 50–55°) 1. Смеси расплавляют, выливают в соответствующую форму и быстро охлаждают.

С. Вайс

79221 II. Неотпечатающее мыло и способ производства, повышающий стабильность мыл. Бьерр (Savon sans gressage et procédé de fabrication augmentant la stabilité des savons. Bierre Maurice-Adolphe). Франц. пат. 1119316, 19.06.56

Патентуется способ произ-ва мыла, состоящего не менее чем из двух типов мыл, из которых одно при т-ре Т имеет точку Крафта выше этой т-ры, а другое при т-ре Т имеет точку Крафта ниже этой т-ры. Т-т-ра (между О и точкой Крафта), при которой находится мыло во время охлаждения или хранения. Подобное мыло может быть приготовлено либо смешением двух отдельно сваренных мыл, либо омылением в одном аппарате жиров, предназначенных для получения двух типов мыл в присутствии, если необходимо, двух типов щелочей. Мыла такого состава не отпечатают, не растрескиваются, легко формируются. При одинаковой жировой рецептуре подобные мыла обладают лучшей смачивающей, пенообразующей и моющей способностью. Ф. Неволлин

79222 II. Синтетические моющие средства в виде твердых кусков. Бекер (Detergent bars. Bacher Paul) [Colgate Palmolive Co.]. Пат. США 2774735, 18.12.56

Патентуется рецептура синтетич. моющего средства в форме брусков или кусков, состоящая из: а) ~ 1% Na-соли высших жирных к-т; б) ~ 10—20% водорастворимых Na-солей моносульфатов моноглицеридов высших насыщ. жирных к-т; в) ~ 5—6% неионогенных соединений ф-лы $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y$ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$, где $y \geq 15$ и $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{x+y}$ равно 20—90% веса данного соединения; г) ~ 1,5—2,5% полимерного соединения, приготовленного присоединением окиси пропилена к этилендиамину до достижения продуктом конденсации мол. в. 2000—6000 с последующим присоединением к продукту конденсации окиси этилена в кол-ве 10—80% по отношению к готовому полимерному продукту; д) 7—11% влаги. Для получения продукта в виде брусков смешивают мыльные хлопья, моносульфат моноглицерида (в распыленном сухом виде), неионогенное соединение и полимер этилендиамина. Смесь вальцуют, пропускают через шнекпресс, бруски продукта разрезают на куски и их штампуют. Ф. Неволлин

79223 II. Поверхностноактивные полиамиды. Нидерхаузер (Surface active polyamides. Niederhauser Warren D.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США, 2.765.325, 2.10.56

Полиамиды ф-лы $\text{RCONH}(\text{ANCHO})_x\text{H}$, где R — углеводородная цепь с ≥ 7 атомами С, А — алкил с 2—3 атомами С, два из которых расположены между атомами N, $x = 3—10$, являются поверхностноактивными в-вами и применяются как смачивающие, диспергирующие, эмульгирующие, осветляющие и пенообразующие агенты. В смеси, напр., с арилалкилсульфонатами полиамиды могут быть эффективными детергентами. Пример. Смешивают 472 ч. тетраэтиленпентамина с 500 ч. лауриновой к-ты и 200 ч. ксилыла и при 145—166° в течение 9 час. отгоняют азеотропную смесь ксилыла-вода, возвращая ксилыла обратно. Затем т-ру понижают до 95° и отгоняют р-ритель при пониженном давлении. Получают $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{H}$ (I) в виде маслянистой жидкости, нерастворимой в воде. К 88,2 ч. I при 25—73° при перемешивании добавляют 55,5 ч. этилформата, т-ру поднимают и выдерживают смесь при 84—94° в течение 2 час. Затем удаляют спирт при пониженном давлении и получают $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CHO})]_4\text{H}$ (II) в виде вязкого, растворимого в воде масла. Аналогичные II в-ва получают при р-ции I с метилформатом или бутилформатом. Образуют устойчивые водн.

эмульсии бензола, толуола и т. п., обладают фунгицидной и бактерицидной активностью против *Salmonella typhosa* с фенольным коэф. 28 и против *Micrococcus pyogenis* с фенольным коэф. 20, и могут быть использованы для защиты от коррозии. В. Сергеев

79224 II. Соли алкиларилсульфокислот и аминов в качестве эмульгирующих агентов. Беренс, Гриффин (Alkyl aryl sulfonic acid amine salt emulsifying agents. Behrens Robert William, Griffin William Colvin) [Atlas Powder Co.]. Пат. США 2778814, 22.01.57

Для применения в качестве эмульгаторов, активных и в мягкой, и в жесткой воде, предлагаются поверхностноактивные органич. соли алкиларилсульфокислот [алкильный радикал которых содержит 8—16 (лучше 12) атомов С, а арильный остаток — любой простой ароматич. радикал (лучше бал.)] и полиэтиленовых производных аминов, содержащих радикал с 12—20 атомами С и 3—30 оксигеновых групп общей ф-лы $\text{RN}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}](\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$. Эти соли получают нейтр-цией сульфокислот стехиометрич. кол-вом полиоксэтиленамина в присутствии летучего р-рителя, который удаляют выпариванием. Примеры. 1) Сульфированную смесь, полученную при р-ции 120 вес. ч. олеума (20% SO_3) со 100 ч. додецилбензола при 46—54° разбавляют двойным объемом бензола и тщательно перемешивают. После отстаивания смесь разделяется на два слоя. Нижний слой (использованную для сульфирования к-ту) удаляют, определяют кислотность верхнего слоя титрованием р-ром NaOH (фенолфталеин) и затем добавляют 845 ч. 15-оксигэтиленлауриламины на каждый экв к-ты, найденной в р-ре. Смесь перемешивают и удаляют бензол нагреванием под вакуумом. Полученный продукт представляет собой темную вязкую жидкость, обладающую хорошей эмульгирующей способностью как в мягкой, так и в жесткой воде. Соль, обладающую менее гидрофильными свойствами, можно получить при замене 15-оксигэтиленлауриламины на 405 ч. 5-оксигэтиленлауриламины, а соль, обладающую более гидрофильными свойствами, получают при применении 1505 ч. 30-оксигэтиленлауриламины. О. Леонтович

79225 II. Ускорение реакций присоединения жирных аминов. Гаррисон, Элони (Acceleration of fatty amine addition reactions. Harrison Stuart A., Aelony David) [General Mills, Inc.]. Пат. США 2.778.633, 2.04.57

Спирты с 1—4 атомами С, а также диоксан ускоряют р-ции присоединения алифатич. аминов $\text{R}-\text{NH}_2$, где R — углеводородный остаток с 8—22 атомами С, к эфирам и нитрилам акриловой, метакриловой и кротоновой к-т. Р-ции выполняются при 60—120°. Продукты р-ций применяют для произ-ва поверхностноактивных в-в. Пример. К нагретой до 90° смеси 0,538 моля додециламина (I) с 7,6 г метанола прибавляют 0,619 моля акрилонитрила. Смесь выдерживают при 90° в течение 15 мин. После освобождения от легких фракций смесь содержит 3,8% первичных и 94,3% вторичных аминов. Аналогично реагируют амины, полученные из кокосового масла, с метилакрилатом (II), I с II, I с этилкроноатом и амины, полученные из животного сала, с II. М. Капун

79226 II. Высокомолекулярные алкан-1,2-дисульфоновые кислоты и их соли. Сарджент (Long-chain alkane 1,2-disulfonic acids and salts thereof. Sargent Herbert) [California Research Corp.]. Пат. США 2787639, 2.4.57

В качестве детергентов предложены алкан-1,2-дисульфоновые к-ты (AK), с 16—22 атомами С в углеводородной цепи, а также их цел. и щел.-зем. соли (Na, K, NH_4 , Ca, Mg). АК получают галоидированием соответствующих 1-олефинов по двойной связи. Пр

подкислении продукта взаимодействия полученного дигалогидпроизводного с водн. р-ром сульфата щел. или щел.-зем. металла при 130—200° получают АК. Пример. Олефиновую фракцию с т. кип. 164—186°/5 мм, содержащую в среднем 20 атомов С в молекуле, получают термич. крекингом нефтяного воска. Эти олефины бромруют при 10—15°. 217 г дибромид обрабатывают 150 г безводн. сульфата Na в 500 мл воды в течение 32 час. при 161—164°. Реакционную смесь охлаждают, а затем кипятят с 1 л этанола и фильтруют горячей. Фильтрат охлаждают до 60° и экстрагируют двумя порциями по 250 мл смеси гексанов, кипящей при 60—70°. Водно-спирт. слой испаряют. В конце испарения концентрат разделяется на два слоя: верхний — в основном алкан-1,2-ди- Na -сульфонат, нижний — водн. р-р NaBr и Na_2SO_3 . После охлаждения из верхнего слоя выделяются кристаллы, которые отфильтровывают, промывают 75 мл ледяной воды и сушат. Получают 184 г смешанных алкан-1,2-ди- Na -сульфонатов в виде почти бесцветного, нелипкого порошка, содержащего 13,01 вес. % S. Патентуемые продукты обладают хорошими детергентными и поверхностноактивными свойствами. С. Басс

79227 П. Производство алкиларилсульфонатов. Путт (Manufacture of alkyl aryl sulfonates. Putt James W.). Пат. США 2773896, 11.12.56

Патентуется процесс произ-ва алкиларилсульфонатов, в котором совмещаются операции алкилирования и сульфирования. Вместо бензола применяют смесь ароматич. углеводородов, выкипающую в пределах 200—330°. Для алкилирования ароматич. углеводородов используют смесь додецена, трипропилена, диизобутилена и триизобутилена. Операции алкилирования и сульфирования проводят в присутствии 98%-ной H_2SO_4 . По окончании процесса сульфирования добавляют воду, после чего происходит разделение реакционной смеси на слои: свободная H_2SO_4 , несulfированные соединения и алкиларилсульфоновая к-та; последнюю после отделения нейтрализуют и получают соответствующие алкиларилсульфонаты. Загружают в котел с рубашкой ароматич. углеводороды и олефины (10—100 мол. %), содержащие 8—18 атомов С. При хорошем перемешивании добавляют сначала медленно 98%-ную H_2SO_4 (т-ра ≤ 40 —43°, котел охлаждают холодной водой). Половину к-ты загружают в течение 20—30 мин. Остальное кол-во к-ты добавляют в течение 10 мин. После введения всего кол-ва H_2SO_4 через рубашку котла вместо холодной воды пропускают горячую воду, чтобы повысить т-ру массы до ~ 65°. По завершении р-ции сульфирования добавляют 18% воды от первоначального объема углеводородов, перемешивают и оставляют в покое, при этом отделяется снизу H_2SO_4 , которую удаляют. К оставшейся массе добавляют осторожно по стенкам котла ~ 5% воды по отношению к исходным углеводородам, после чего происходит разделение сульфоновой к-ты и несulfированных продуктов (верхний слой). Сульфоновые к-ты содержат в себе часть H_2SO_4 , их сначала нейтрализуют известью и отделяют образовавшийся CaSO_4 фильтрованием. Фильтрат обрабатывают Na_2CO_3 , при этом образовавшиеся $(\text{RSO}_3)_2\text{Ca}$ переходят в RSO_3Na , а CaCO_3 отделяют фильтрованием.

Ф. Неволин

79228 П. Поверхностноактивные соединения и моющие составы, содержащие их. Голдсмит (Surface-active compounds and detergent compositions containing same. Goldsmith Henry Arnold) [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США, 2738333, 13.03.56

Патентуются новые поверхностноактивные соединения общей ф-лы RCOXYN(R')CONH_2 , где RCO — радикал, высшей жирной к-ты (10—18 атомов С, напр.,

радикал лауриновой, миристиновой и др. и-т); X — O или иминогруппа; Y — алкиленовый или оксаликиновый радикал с 2—6 атомами С (желательно 2—4 атома С); R' — H или низший алкильный или оксаликильный радикал с 2—3 атомами С (напр., метил, этил, оксэтил, оксипропил, оксизопропил и т. д.). Примерами патентуемых соединений служат лауриловые эфиры N-оксиэтилмочевины, N-лаурамидоэтил-N-оксиэтилмочевины и т. д. Эти продукты используются (в кол-ве 1—15 вес. %) в смеси с водорастворимыми анионными сульфатными или сульфонатными детергентами, улучшая их моющие свойства. Патентуемые продукты получают взаимодействием алкилоламина с цианатом с образованием несимметричной оксаликилмочевины, которую затем этерифицируют жирной к-той. Напр., 1 моль этаноламина растворяют в воде и подкисляют до pH 4 HCl (к-той). Добавляют при перемешивании водн. р-р 1—1,1 моля цианата калия и образующийся р-р выпаривают досуха. Остаток переносят в 95%-ный этанол и фильтруют для удаления осажденных солей. Фильтрат снова выпаривают. Остаток реагирует с 1 молем лаурилхлорида в ацетоновой среде при 20° в присутствии 1 моля сухого NaHCO_3 . Реакционный продукт отфильтровывают от NaCl , фильтрат выпаривают и остаток перекристаллизовывают из бензола, получая большие белые кристаллы (т. пл. 78°). $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOCNHNHCONH}_2$, обладающего хорошими пенообразующими и поверхностноактивными свойствами. С. Басс

79229 П. Порошкообразная моющая композиция. Ричарди (Particulate detergent composition. Ricciardi Louis Gene) [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 2770600, 13.11.56

При упаковке на автоматич. быстродействующих ушачковочных машинах порошкообразных в-в, дозируемых машиной по объему, а маркируемых по весу мерного, необходимо, чтобы обрабатываемый продукт обладал постоянным объемным весом и хорошей текучестью. Такими свойствами не всегда обладают сыпучие моющие средства, получаемые после сушки и распылительных сушилок. Для устранения этих недостатков измельченных моющих средств различной природы (анионных в-в, солей алкилбензолсульфоновых к-т, водорастворимых солей высших жирных к-т и т. п.) их смешивают с 0,25—10% безводн. алумосиликата, получаемого прокаливанием каолина и имеющего приблизительный состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Такая смесь имеет повышенный объемный вес сравнительно с первоначальным продуктом, свободно и быстро протекает через паковочную машину без чрезмерного образования раздражающей слизистой оболочки пыли, которое происходит при использовании для утяжеления некоторых других в-в, как, напр., порошка $\text{MgO} \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. С. Светов

79230 П. Средство для выведения пятен. Риакх (Detersif spécial. Riakhi Félix). Франц. пат. 1123133, 18.09.56

Изготавливают саше размером 20 × 15 см из цветной пластмассы, содержащее цветную губку размером 27 × 25 см, пропитанную составом (в %): 76,5 питьевой воды, 15 соды, 6,5 технич. глицерина и 2 жидкого мыла. Ю. Васильев

См. также: Особенности семян высокомаслич. сортов подсолнечника 31473Бх. Содержание аллилового масла в семенах горчицы 30677Бх. ИК-спектр льняного масла 79679. Развитие техники дегидратирования растительного масла 79678. Жиры для произ-ва бисквита 79342. Новые области применения глицерина в фармации 78717. Новые душистые в-ва в произ-ве мыла 78936. Измерение глянца восковых покрытий 79701

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор Н. С. Гарденин

79231. Мировая сахарная промышленность. Форшт (Mezinárodní cukerní situace. Fořt Jan), Listy cukrovarn., 1958, 74, № 4, 79—80 (чешск.)

Данные о мировой торговле и ценах на сахар и статистику сведения о выработке свекловичного и тростникового сахара за 1937—1938 и 1953—1958 гг. по отдельным государствам.

Н. Баканов

79232. Номограммы вязкости сахарных растворов и меласс. Силин П. М. (Nomogramy na určování viskozity cukerných roztoků a melas. Silin P. M.), Listy cukrovarn., 1958, 74, № 5, 105—107 (чешск.)

М. Г.

79233. Непрерывная диффузия на заводе Тирлемонту. Смет (Die kontinuierliche Diffusion der Raffinerie Tirmontaise. Smet A.), Zucker, 1956, 9, № 23, 578—583 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 56226

79234. Башенный диффузионный аппарат «ВМА» на сахарном заводе в Heilbronn'e. Лозерт (BMA-Auslaugeturm in der Zuckerfabrik Heilbronn. Leserth Rudolf), Zucker, 1957, 10, № 19, 433—438; № 20, 448—456; № 23, 517—520 (нем.)

Пущенный в 1956 г. башенный диффузионный аппарат имеет диам. 4,5 м и высоту 20,3 м; двухзаходный шнек делает 0,6—1,2 об/мин. Стружка последовательно проходит: ленточные весы, корыто предварительной обварки с грабелным транспортером, горизонтальный цилиндрич. обварочный аппарат с ленточным шнеком и заканчивается центробежным насосом в нижнюю часть башни. На обварку сок забирается через решетку дна и образующую нижнюю царги корпуса башни. Обессахаренная стружка выводится из верхней части башни двумя горизонтальными шнеками и подается ими на пресс. Для нагревания циркулирующего по системе сока, воды и вод с жомового пресса установлены три калорифера, обогреваемые мятым и соковым паром. Установка имеет ловушки для мезги и песка и расходомеры для вступающих, циркулирующих и выходящих жидкостей. Описан центральный пульт управления и производственного контроля всей установкой. Средние технологич. показатели работы в 1956 г.: т-ра стружки на обварке 73—94° и в башне 63—84°; при переработке свеклы с поляризацией 15,12 и содержанием сухих в-в 22,8%, сырой сок имел сухих в-в 14,43° Брикса, поляризацию 12,7, доброкачественность 80 ед. pH 6,1; выщелаченная стружка после пресса — сухих в-в 16,9%, поляризация 0,879; при откачке сока 116% потерь на диффузии по свекле 0,24%. Суточная производительность установки 2184 т свеклы, время пребывания стружки в башне — 70 мин., уд. пропускная способность 410 кг стружки на 1 м³ рабочего объема башни.

Н. Гарденин

79235. Отделение осадка преддефекованного сока при очистке свекловичного сока. Тибенский Конова (Separácia preddeťovacieho kalu pri epurácii repnej šťavy. Tibenský V., Kohnová Z.), Chem. zvesti, 1958, 12, № 4, 231—243 (словацк.; рез. русск.)

Рекомендуется способ предварительной очистки сока, позволяющий отделить осадок преддефекованного сока. Диффузионный сок при 85° подвергают прогрессивной преддефекации 0,25% СаО, после чего сок сатируют до щелочности 0,02% СаО и при этой щелочности и при дополнительном добавлении 0,2% СаО одновременно проводят дефеко-сатурацию. Получаемый осадок легко отделяется декантацией и фильтрацией на вакуум-филт্রে. Он содержит в 3 раза больше органич., в частности белковых в-в, а также Р₂О₅, нежели фильтр-прессная грязь 1-ой сатурации и

может быть с успехом использован в качестве корма. Освобожденный от осадка сок окрашен в темный цвет и содержит большое кол-во золы. Сок может быть направлен непосредственно на дальнейшую очистку понятиями. В противном случае сок подвергают дальнейшей очистке СаО и СО₂. При этом общий расход извести на очистку составляет 1%.

Е. Шнайдер

79236. Применение гидроциклонов в сахарном производстве. Результаты производственных испытаний. Филиппак, Бурнанек (Použití hydrocyklonů v cukrovarecké technologii. Výsledky provozních zkoušek. Filipczak Igor, Buriánek Josef), Listy cukrovarn., 1958, 74, № 4, 86—88 (чешск.; рез. русск., нем.)

Сообщаются результаты эксперим. заводской проверки работы гидроциклонов по очистке известкового молока от песка и сока II сатурации перед его фильтрованием. Опыты проводились на гидроциклоне диам. 100 мм с сменными подающей переливной и спусковой дюзами. При очистке известкового молока при давл. ~ 2,5 атм и различных комбинациях дюз была достигнута производительность гидроциклона 139—196 л/мин, объем сгущенной фракции с песком составил от 6,2 до 4,7% от общего кол-ва обработанного продукта. Удаление песка полное, что подтвердило пригодность гидроциклона для этих целей. При очистке сока II сатурации, после подбора наилучшей комбинации дюз, удалось достигнуть удаления грязи из сока до 95%. В конце произ-ва степень очистки снизилась до 30%. Гидроциклон при давл. ~ 1,5 атм пропускал сока ~ 1 гл в 1 мин. Включение в схему гидроциклона значительно облегчает последующую работу на фильтр-прессах сока II сатурации, в особенности, если эта станция является недостаточной.

Н. Баканов

79237. Фильтрация сатурационного сока. Кон, Ва-шатко, Конова (Filtrácia saturovanej šťavy. Kohn R., Vašátko J., Kohnová Z.), Chem. zvesti, 1958, 12, № 3, 163—180 (словацк.; рез. русск., нем.)

Изучали фильтрационную способность нефилтрованных и фильтрованных соков I сатурации, полученных из диффузионных соков, содержащих коллоиды (в основном пектиновые в-ва) в кол-ве 250—824 мг в 100 мл. Фильтрационную способность фильтрованных соков определяли микрофилтром Дедека-Иванченко, в котором фильтрующими материалами служили мембраны из чистого СаСО₃, а также СаСО₃, полученного сатурацией СаО углекислотой в присутствии сахарозы и из фильтр-прессной грязи сока I сатурации. Установлено, что при содержании коллоидов в соке 250 мг/100 мл коэф. фильтрации нефилтрованного сока составил 3,6, а при 824 мг/100 мл коллоидов 33,0. Уд. вязкость фильтрованных сатурационных соков не является причиной ухудшения фильтрации. Фильтрация фильтрованного сатурационного сока, независимо от содержания в нем коллоидов, протекала аналогично фильтрации р-ра сахарозы. Фильтрация фильтрованного сока, полученного из порченой свеклы, протекала значительно хуже. Содержание коллоидов в фильтрованном соке I сатурации практически не влияет на фильтрационную способность нефилтрованного сатурационного сока. Плохая фильтрация нефилтрованных соков I сатурации, полученных из диффузионных соков с большим содержанием коллоидов, обусловлена структурой осадка и содержанием в осадке коагулированных коллоидов.

Е. Шнайдер

79238. Интенсификация и механизация процесса фильтрации в сахарном произ-ве. Лесский в Т. М., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1958, вып. 11, 123—136

Описаны два разработанных автором полупроизводственных фильтра для сока I сатурации и результаты

их испытаний. Фильтр с гидроудалением грязи состоит из горизонтального цилиндрич. кожуха, внутри которого, перпендикулярно к его оси, расположены шестигранные фильтрующие рамы. Сок, нагнетаемый насосом в кожух, проходит через салфетки в рамы и из последних выводится из фильтра. Лепешки грязи, после вытеснения нефильтрованного сока сжатым воздухом и промывки, размываются струями воды из сопел и выводятся из фильтра в виде суспензии. При давл. 2 атм средняя скорость фильтрации $13,7 \text{ л/м}^2 \text{ мин.}$ Расход на промывку лепешек 212,7%, а на их размывание — 218% по весу и потери сахара 0,9% от веса грязи. Второй фильтр — сгуститель «МТИПП» имеет на рамах постоянный фильтрующий слой грязи оптимальной толщины. Осевшая на рамах грязь периодически срезаются скребками, монтированными на вале, проходящем через фильтр, и выводится в центробежный грязепромыватель спец. конструкции. Последовательность операций фильтрации сока и грязеудаления автоматизированы. Скорость фильтрации при давл. 2 атм за 5,2 часа непрерывной работы снижается с 35,1 до $19,5 \text{ л/м}^2 \text{ мин.}$ и вновь восстанавливается после регенерации фильтрующего слоя. Оптимальная толщина фильтрующего слоя грязи 4—5 мм. При промывке грязи с 11,2% до 1—0,9 сахара расходуется 75% воды по весу грязи. Комиссия, испытывавшая фильтры, рекомендовала изготовить и испытать заводской образец.

Н. Гарденин

79239. Очистка свекловичного сока и использование побочных продуктов. Вашатко (A gépale tisztítása és melléktermékek hasznosítása Vašátko József), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1955, 7, № 1, 101—116. Hozzászólások, 117—118 (венг.)

При прогрессивной очистке сока коагуляция ведется в нестабильном состоянии пересыщенности зольей органич. в-в, что ведет к образованию хорошо фильтруемых осадков. Хотя известно, что частицы суспензии $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ (I) имеют положительный заряд, измерение заряда частиц I, осаждаемых в свекловичном соке, и также заряда сатурационной грязи (электроосмотич. методом) показало, что последние имеют отрицательный заряд, что связано, по-видимому, с адсорбцией на их поверхности частиц отрицательно заряженных органич. коллоидов. Константа диссоциации полигалактоновой к-ты будет порядка $0,1 \cdot 10^{-4}$ — $17 \cdot 10^{-4}$, эта к-та способна разложить I, обратная же р-ция возможна лишь при pH значительно > 7, что подтверждено прямым измерением. Присутствие уже малых кол-в пектинов заметно ухудшает фильтруемость осадков. Значительного улучшения фильтруемости можно добиться, комбинируя прогрессивную очистку с одновременным осветлением и возвратом пертелно заряженной поверхности частиц I пересыщенного сока, по-видимому, состоит в том, что на отрицательно заряженной поверхности частиц I пересыщенного сока происходит связывание отрицательно заряженных мицелл органич. зольей с положительно заряженными зародышами I осветляемого сока. Осуществлено ображивание сахаров мелассы на молочную к-ту. Полученный при сатурации осадок карбонатов при отбелке хлором связывает часть хлора в активном виде и может после этого быть использован в качестве инсектицида, а также в качестве тонко диспергированного мела.

Г. Юдкевич

79240. Выварка выпарного аппарата. Фримль, Чигал (Vývareň odparky. Friml Miroslav, Číhal Karel), Listy cukrovarn., 1958, 74, № 5, 99—102 (чешск.; рез. русск., нем.)

Проведены лаб. опыты по выявлению наиболее эффективных ингибиторов, препятствующих коррозии при выварке с соляной к-той выпарных аппаратов сахарных з-дов. Наряду с другими испытывались выраба-

тываемые в Чехословакии ингибиторы: S-9, представляющий собою белковый гидролизат, и DBS — смесь, содержащая 10% дибензилсульфооксида. Методика: стальные полоски $100 \times 8 \times 0,4 \text{ мм.}$ а также новые трубки из выпарного аппарата диам. 31/35 мм помещали в сосуды со 100 мл 2%-ной HCl, добавляли соответствующее кол-во ингибитора и нагревали 2 часа при 50, 75, 95 и 100°. Действие ингибитора определяли по кол-ву растворенного Fe, для чего пластинки до и после обработки к-той взвешивались. Опыты показали, что в условиях выварки выпарного аппарата на з-де наиболее пригоден ингибитор DBS. Его действие мало зависит от состава металла, но в значительной степени зависит от т-ры. С повышением т-ры нагрева, для получения хороших результатов, потребовалось увеличить конц-ию ингибитора в р-ре. Почти полная защита металла от коррозии была достигнута при 75° и конц-ии ингибитора 0,1% (растворилось железа $5,9 \text{ г с } 1 \text{ м}^2$) и при 95° и конц-ии ингибитора 0,3% ($8,4 \text{ г с } 1 \text{ м}^2$). Удовлетворительные результаты получены и при бурном кипении р-ра к-ты, содержащей 0,4 ингибитора к объему р-ра. Из других испытанных ингибиторов (жом, барда, технич. молочная к-та, желатина, клей) наиболее приемлемой оказалась смесь из соляной к-ты (50%) и технич. молочной к-ты (50%) с добавлением 0,01% As_2O_3 к объему р-ра, применяемого для выварки.

Е. Шнайдер

79241. Использование сатурационной грязи сахарного производства. II. Применение В-К шламмов мела. Вашатко (Die Verwertung des Saturaschlammes der Zuckerfabrikation. II. Die Verwendung der V-K Schlammkreide. Vašátko Josef), Z. Zuckerind., 1958, 8, № 1, 23—29 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор применения сатурационной грязи, полученной при обработке по способу Вашатко — Крижач, в качестве защитного средства против вредителей сахарной свеклы, злаков и виноградных лоз, для удобрения и для опыливания корней, укладываемых на хранение. Библ. 23 назв. Часть I см. РЖХим, 1958, 37725.

Г. Таращанский

79242. Анализ сахара и продуктов сахарного производства. Применение ионообменников и хроматографии. Девиллер (Analyse des produits sucrés industriels et commerciaux: échangeurs d'ions et chromatographie. Devillers P.), Mises point chimie analyt. pure et appl. et analyse bromatol. 6 sér. Paris. Masson et Cie, 1958, 1—18 (франц.)

Обзор. Библ. 11 назв.

79243. Определение качества сахара-сырца. Гамоу (Posuzování jakosti surového cukru. Hamon Josef), Listy cukrovarn., 1958, 74, № 4, Inform. služba, № 2, 9—10 (чешск.)

Приведены результаты исследований 40 образцов сахара-сырца 4 сахарных з-дов, в которых, наряду с доброкачественностью и рендеманом, определялась цветность (по Штаммеру). После осаждения сахаром спиртом цветность ее определялась вновь и вычислялась в процентах степень обесцвечивания. Исследования показали, что степень обесцвечивания сахара-сырца при осаждении его р-ра спиртом до некоторой степени может служить оценкой его качества с точки зрения пригодности для рафинирования. Наилучшим оказывается сахар-сырец, обладающий наименьшей рендеманом и наименьшей цветностью перекристаллизованной сахарозы.

Н. Банковский

79244. Развитие рационализаторского движения на сахарном заводе Опава. Странский (Rozvoj zlepšovateľského hnutí v cukrovaru Opava. Stránský Přemysl), Listy cukrovarn., 1958, 74, № 4, Inform. služba, № 2, 11—12 (чешск.)

Описаны рационализаторские предложения в области

представ-
S — смесь,
Методика:
не новые
м помеха
тели соот-
2 часа
пределяли
ники до
показали,
та на 3-й
твие мал
ной стве-
грева, для
лось уве-
полная за-
та при 70°
твие жлеза
тора 0,3%
аты полу-
держали
пытаниях
н-та, ме-
нась смесь
-ты (50%)
именно
Шнайдер
зи сахар
и нитрата
aturations-
erwendung
osef), 2.
рез. англ.
полученной
кач, в ка-
лей сахар
удобрения
на хране-
37725.
рачаивания
ого прои-
ромотора
sucrés in-
is et chro-
int chimie
sér. Paris
Гамон
Напои
4, Inform
образов
наряду с
ределяло
а сахарно
и вычисл
Исследова
а сахара
некоторой
ва с точн
гайлучши
тавышши
кристалл
И. Баканов
жения
rozvoj slo
tráně
4, Inform
я в обш

сти погрузочно-разгрузочных работ (свеклы, известкового камня, угля и т. п.), ремонта оборудования и указания их эффективность в части экономии рабочего времени или в денежном выражении, а также организационные мероприятия, способствующие активизации рационализаторской работы, повышению производительности труда и улучшению техники безопасности.

Н. Баканов
79245. Расчет потребности пара и количества сокового пара для выпарной станции сахарного завода. Урбан (Výpočet spotřeby páry a velikosti odběrů cukrovarecké odparky. Urban Vlastimil), Listy cukrovarn., 1956, 72, № 11, 255—256 (чешск.; рез. русск., нем.)

79246. Контроль и регулирование пересыщения в растворах сахара высокой доброкачественности. Пиду (Messung und Regelung der Übersättigung in Zuckerlösungen sehr hoher Reinheit. Pidoux G.), Zucker, 1958, 11, № 1, 9—17 (франц.)
См. РЖХим, 1958, 62504.

М. Г.
79247. Способы растворения сахара и транспорта сахарных сиропов. Лейтон (Bulk handling of sugar products. Layton E. T.), Australas. Baker and Millers' J., 1956, 59, № 2, 83, 85, 87 (англ.)
Обзорная статья. См. также РЖХим, 1958, 62505.

М. Г.
79248. Интенсификация и механизация процессов и аппаратов свеклосахарного производства. Жигалов С. Ф., Тр. Моск. технол. ин-та, пищ. пром-сти, 1958, вып. 11, 5—29

Краткая характеристика исследовательских работ, проведенных кафедрой „Процессы и аппараты“ в ин-те и на произ-ве, и связанного с ними конструирования нового оборудования: хранение свеклы при $t_{ре} - 2^\circ$, с реконструированным ротором; выщелачивание жоков; резка свеклы на центробежной свеклорезке с реконструированным ротором; выщелачивание стружки в одноколонном аппарате, сконструированном на базе опыта эксплуатации 3 полупроизводных установок; очистка сырого сока в секционном аппарате с прегрессивными преддефекцией, дефекцией и сатурацией; обработка сока после сатураций на непрерывнодействующем рамочном фильтре; выпаривание сока и уваривание утфеля в тонкой пленке; противоточная аффинация 2-го продукта без применения центрифуг и охлаждение утфеля при кристаллизации самоиспарением под вакуумом части находящейся в нем воды и непрерывная пробелка утфеля в секционной центрифуге, работающей без перемещения сахара по сетке.

Н. Гарденин
79249. Автоматические центрифуги. Арендт (Verbesserte Arbeit an den Zentrifugen durch Automatisierung. Arendt Johann), Zuckererzeugung, 1958, 2, № 5, 120—121 (нем.)

Описаны две новые центрифуги с программным управлением, изготавливаемые машиностроительным заводом «Sangerhausen». Одна с конич. корзиной, разгружающейся за счет самовыпадения продукта при остановке, предназначена для пробелки белого сахара и сахара-сырца; вторая имеет цилиндрич. корзину diam. 1250 мм, изготовленную из стали марки «30Mn5», с временным сопротивлением растяжению 70 кг/мм², допускает загрузку до 500 кг утфеля, максим. 1450 об/мин, оборудована спец. ротационным разгрузчиком. Моторы центрифуг асинхронные, с переключением полюсов в трех- и четырехскоростные. Привод вентиля на трубопроводах сжатым воздухом. Управление реле времени, длительность загрузки не автоматизирована.

Н. Гарденин
79250. Изучение методов хранения картофеля. 2. О количественном и качественном изменении крахмала картофеля во время его хранения на складе.

Юномура, Сато (Yunomura Hiroshi, Sato Masato), Носан како гидзюцу кэнкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, 4, № 3, 75—79 (японск.)

При хранении вес картофеля уменьшается. Несколько изменяются уд. вес и содержание сухих в-в. Влажность воздуха хранилища имеет большое значение; оптимальная влажность воздуха хранилища 85—90%. Содержание крахмала в картофеле при хранении уменьшается; не наблюдается закономерности между изменениями содержания крахмала и уд. веса.

Ким Су Эн
79251. О фукостереоле бурых морских водорослей. Ито, Тамура, Мацумото (Ito Shunsuke, Tamura Toshitake, Matsumoto Taro), Нихон дайгаку когаку кэнкюсё ихо, J. Res. Inst. Technol., Nihon Univ., 1956, № 13, 99—102 (японск.; рез. англ.)

Стероиды бурых морских водорослей (*Phaeophyceae*), *Uderia pennatifida*, *Laminaria angustata*, *Laminaria japonica*, *Padina arborescens*, *Costaria costata* и *Heterochorda abietina* состоят преимущественно из фукостерола, который легко может быть получен перекристаллизацией неомыляемых в-в. Резюме авторов
79252. Производство альгиновой кислоты. Такахаши Такэо, Кобунси, 1957, 6, № 67, 26—30 (японск.)

Обычно альгиновую к-ту экстрагируют р-ром NaOH или Na₂CO₃, причем она получается темно-коричневого цвета. Для обесцвечивания автор предлагает применение хлора или р-ра его соединений. Автор исследовал получение альгиновой к-ты при помощи электролиза, в качестве анода употреблял дуралюминевую пластинку. При этом методе не нужно добавки серной к-ты или щелочи. Описаны история развития и перспективы произ-ва применения альгиновой к-ты в Японии.

Ким Су Эн
79253. Новый способ получения пектинового клея из жома. Литвак И. М., Барабанов М. И., Тр., Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 11—15

Рассмотрен способ ЦИНС, имеющий ряд недостатков. Разработана технология получения пектинового клея более высокого качества. Сухой или свежий свекловичный жом размешивают с водой, прибавляют р-р технич. соляной к-ты и проводят гидролиз 1,5—2 часа при 100°. Гидролизат нейтрализуют р-ром 12%-ного аммиака. Нейтрализованный гидролизат фильтруют и осаждают пектин 20%-ным р-ром AlCl₃. Коагулят отделяют на ситах от маточного р-ра; отжимают на гидравлич. пакетном прессе, измельчают на терке, высушивают до воздушно-сухого состояния, тонко измельчают и упаковывают в плотные бумажные мешки. Предварительные испытания показали, что 4—5%-ный р-р полученного таким способом клея может применяться в полиграфич. произ-ве.

М. Гарденин
79254. О сухом способе удаления меди (изучение методов получения пектинов). Найто, Танимори, Фудзичу (Naito Nobutaka, Tanimori Kazumi, Fujitsu Takuzo), Носан како гидзюцу кэнкюкайси, J. Utiliz. Agric. prod., 1957, 4, № 1, 6—8 (японск.)

Для выделения пектина его осаждали в виде солей, в частности соли Cu. Для удаления из пектина Cu из существующих методов применяли более эффективный метод. После дегидратации прессованием гель последовательно обрабатывали 60%-ным спиртом с кислотными свойствами, 60%-ным обычным спиртом и безводн. спиртом. Установив, что конц. метиловый спирт хорошо растворяет соли Cu, его применяли при обработке. Из японского грейпфрута, обработанного по методу Найта, приготавливали пектиновый гель, со-

держаний Cu , и исследовали эффект удаления соли в зависимости от размеров куска грейпфрута и концентрации р-рителя и солей. Установили, что этот метод имеет следующие преимущества: 1) простоту установки для обработки; 2) меньший объем и вес обрабатываемого пектина, благодаря чему для обработки требуется небольшое кол-во р-рителя; высококонц. спирт можно использовать повторно, в дальнейшей обработке и после обработки сушка проходит быстро. При сушке необходима полная дегидратация, что несколько усложняет процесс обработки. Чан Сан-иль

79255 Д. Исследование процесса фильтрации в диффузионных аппаратах свеклосахарного производства и обоснование нового типа непрерывнодействующего диффузионного аппарата Гребенюк С. М. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1958

79256 П. Метод получения сахара. Хингст (Verfahren zur Gewinnung von Zucker. Hingst Georg) [Friedrich Uhde G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 962420, 18.04.57. Доп. к пат. 959720 (РЖХим, 1958, 37746). С целью повышения выхода сахарозы (I) из экстракта извлекают несахара соответствующими ионообменниками, а трудно извлекаемые аминокислоты, образовавшиеся из инвертного сахара и NH_3 в процессе экстракции, предварительно переводят гидрированием в основные аминокислоты. Пример. 5,88 кг стружки сахарной свеклы с влажностью по 7,5% и содержанием I 66,3% (в пересчете на сухое в-во) экстрагируют 21 кг жидкого NH_3 в замкнутом цикле при интенсивности испарения и последующей конденсации NH_3 ~ 40 кг в 1 час. После ~ 2 час. экстракции в стружке остается 1,2% I. Из полученного экстракта отгоняют NH_3 до его остаточного содержания, равного содержанию I. После добавки метанола, в кол-ве еще не вызывающем кристаллизацию I, р-р фильтруют и, удаляя нагреванием остаточный NH_3 , высаждают большую часть I в виде кристаллов 98—99%-ной чистоты. Отделенный от I филтрат пропускают через ионообменную колонку высотой 1 м и diam. 8 см, заполненную наполовину основными и наполовину кислыми ионообменными смолами, улавливающими аминокислоты несахаров. Для выделения аминокислот р-р гидрируют H при t-ре ~ 90° и давл. 105 атм в присутствии Ni-катализатора Ренея и повторно пропускают через колонку с нейтр. ионообменником. Освобожденный от несахаров р-р состоит из воды, метанола и I, которая может быть выделена отгонкой жидкой фракции после добавки к р-ру толуола. Н. Гарденин

79257 П. Способ обработки сахарных соков. Зензес (Verfahren zur Behandlung von Zuckersäften. Zenzes Alexander M.) [Magnetrit A.-G.]. Пат. ФРГ 957650, 7.02.57

В доп. к пат. 954410 (РЖХим, 1958, 22976) предложено непосредственно обрабатывать сок MgO или содержащими его в-вами с последующей нейтрацией CO_2 при 50° и pH 8,5—9,5 (преимущественно 8,8) с выделением MgCO_3 в форме гидрата. Варианты способа: воздействие на сок MgCO_3 до основной дефекации, после которой доводят pH до 12, при одновремениом сильном нагревании сока в сочетании с сатурацией CO_2 ; сочетание предложенного способа со ступенчатой преддефекацией, с одновременным подводом CO_2 , или без такового, а также с применением аппаратуры для непрерывной ступенчатой преддефекации и подачи CO_2 ; восстановление сахара из дефекованного р-ра без двойной сатурации путем окончательной дефекации при pH 10,8—11,2 и нейтр-ции филтрат известными способами. Даны 3 схемы процесса. Г. Таращанский

См. также: Синтез сахарозы и крахмала в сахарном тростнике 30669Бх. Пектиновые в-ва у разных тропических растений 30664Бх. Убыль картофеля при хранении 79363. Строение трисахаридов сока тонинамбура 77784. Фракционирование полисахаридов на аноноты 76879. Автоматизация дозирования известкового молока 77992. Дeterгенты из сахара 79196

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы А. М. Емельянов, Г. А. Новоселов

79258. Новые данные, полученные при осахаривании картофельных заторов амилотических препаратами. Полупроизводственные опыты с препаратами плесеней при производстве спирта из картофеля. Берап, Бургер, Зеленка (Nové poznatky při použití plisňových amylolytických preparátů pro získávání bramborových zápar. Poloproduční pokusy v plisňových preparátů při výrobě lihu z brambor. Beraň Karel, Burger Mikuláš, Zelenka Stanislav, Českosl. mikrobiol., 1956, 1, № 5, 193—203 (чешск.; реэ. русск., англ.)

Проведены опыты осахаривания картофельных заторов препаратами *Aspergillus niger* и смесью *Aspergillus niger* и *Aspergillus oryzae* с последующим сбраживанием для получения спирта. В опытах использовались грибки (препаратами), культивированными на стерильных отрубях и высушенными на воздухе. Контролем служило осахаривание затора восьмидневным ливоваренным зеленым солодом. Описана опытная установка. 140 кг картофеля с 20% крахмала разваривали в автоклаве обычным путем и спускали в заторный чан, куда в 3 приема (в начале, середине и в конце спуска) добавляли амилотич. препараты в кол-ве 17,6% к весу крахмала. Осахаривание проводили в течение 1 часа при 50—55°. В некоторых случаях заторы подкисляли H_2SO_4 до pH 4,5. Осахаренные заторы охлаждали до 22—25° и после добавления 0,5 кг прессованных дрожжей подвергали сбраживанию в течение 72 час. В контрольных опытах добавляли 15,9% солода (к весу крахмала) и осахаривание проводили в течение часа при 49°. Осахаривание картофельных заторов смесью *Asp. niger* и *Asp. oryzae* или одним *Asp. niger* протекало без каких-либо затруднений и быстрее, чем в контрольных опытах. Заторы, осахаренные грибными препаратами, дали больший выход спирта, чем заторы, осахаренные солодом. Качество полученного спирта-сырца было одинаковым. В случае применения *Asp. oryzae* в процессе брожения выделялась галактоза. Е. Шнайдер

79259. Производство спирта из крахмалистых материалов с помощью глубинных культур плесневых грибов. 3. Влияние неорганических азота и фосфора на продуцирование амилазы глубинными культурами. Чэнь Тао-шэн, Лян Тянь-си, Ху Сюе-чжи, Чжан Си-цин, Хэ Ци-сян, Сунь Цзин-чжи, Ван Чэн-хуэй, Ли Юн-сюн, Юн Хуэй-синь, Сюй Фу-тин, Цзи Вэй-мин, Чжун Гуй-цин, Лу Жу-ин, Хуасюэ шицзе, 1957, № 11, 487—491 (кит.; реэ. англ.)

При культивировании *Aspergillus awamori* на среде, содержащей 8% сухого картофеля, наиболее благоприятно добавление 0,3% NaNO_3 ; ни $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ни NH_4NO_3 не заменяют NaNO_3 . В опытах с *Aspergillus niger* NRRL 330 при добавлении 0,3% NaNO_3 требуется в качестве источника углерода 8% сухих картофеля или кукурузы, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ также не заменяет NaNO_3 , добавление CaCO_3 для нейтр-ции образующейся только частично компенсирует вредное влияние SO_4

Добавление 0,2–0,3% K_2HPO_4 к среде, содержащей 8% сухого картофеля и 0,3% $NaNO_3$, повышает амилитич. активность на 20–30%. При использовании среды, содержащей 5% кукурузы, 1,5% отрубей и 1% рисовых отрубей, активность амилаз значительно возрастает при добавлении 0,2% $NaNO_3$ и 0,2% K_2HPO_4 . Сообщение 2 см. РЖХим, 1958, 75432. Из резюме автора 79260.

Влияние температуры и продолжительности брожения на сбраживание картофельных заторов. Фрей (Der Einfluß der Gärtemperatur und der Gärdauer auf die Vergärung von Kartoffelmaisichen. Frey Alfred), Brantweinwirtschaft, 1957, 79, № 23, 512–515 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 30447.

Г. Ошмян
79261. Вопросы анализа денатурированного спирта в Индии. Джоши, Дамл (Problem in testing of denatured spirit in India. Joshi M. C., Damle W. R.), J. Scient. Soc., 1957, 6, 44–49 (англ.)

Описаны применяемые в Индии способы денатурирования спирта и методы качеств. и колич. определения содержания пиридина в денатурир. спирте. Г. О.

79262. Исследования осадка, выпадающего в саке. IV. О вязкости и молекулярном весе мути. V. О температуре пастеризации и мутности сака. Хори (Hori Ichiro), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1958, 36, № 1, 4–6, I; 6–10, I (японск.; рез. англ.)

IV. Характеристич. вязкость водно-щел. р-ра мути сака составила 0,1 при pH среды 8,4–9,6 и 0,4–5,0 при слегка подкисленной среде. Мол. вес. мути, определенный по осмотич. давлению на аппарате Бола, равен 152 500–177 000, а для ее частичного гидролизата 117 000.

V. Молодое непастеризованное саке сохраняет прозрачность в течение нескольких месяцев при $< 20^\circ$ и мутнеет при 32° . Пастеризованное при $45\text{--}48^\circ$ саке постепенно мутнеет при хранении при $\sim 20^\circ$, причем этот процесс ускоряется при 32° . Не мутнеет саке, пастеризованное при $> 60^\circ$. Помутнение пастеризованного саке можно избежать добавлением к-т, напр. HCl. Часть III см. РЖХим, 1958, 65770.

Г. Ошмян
79263. Производство фумаровой кислоты брожением. Лягуно, Гарридо (Produccion de acido fumarico por fermentacion. Llaguno Consercion, Garrido Jose M.), Rev. cienc. apl., 1956, 10, № 2, 136–143 (исп.)

Изучен процесс получения фумаровой к-ты (I) путем сбраживания углеводов плесневыми грибами, в присутствии некоторых солей. Грибы *Rhizopus oryzae* Went культивировали на среде, содержащей в 1 л $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 0,18 г, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,06 г, K_2SO_4 0,06 г, $Fe_2(SO_4)_3$ 0,20 г, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,013 г, $(NH_4)_2SO_4$ 2 г, инвертированной сахарозы 120 г. Инкубационный период продолжался 10 дней в присутствии $CaCO_3$. При постоянной конц-ии других компонентов среды максим. выход I получали при 0,05 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в 1 л и при 0,0035 и 0,006 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 1 л (конц-ия 2 г/л полностью тормозила развитие микроорганизмов). Конц-ии $Fe_2(SO_4)_3$ 0,05 и 0,1 г/л являются оптимальными в присутствии 0,013 г/л $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Конц-ии $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2NH_4 \cdot 12H_2O \leq 0,056$ г/л и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O \leq 1,5$ г/л не тормозят развития микроорганизмов. Присутствие 1,5 г/л $ZnSO_4$ снижало выход I при всех конц-иях $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2NH_4 \cdot 12H_2O$. Для получения I методом глубинных культур необходимо присутствие 2 г/л $CaCO_3$. Понижение конц-ии $MgSO_4$ замедляет потребление сахара, интенсивное при повышенных его конц-иях.

Г. Логниова
79264. Производство итаконовой кислоты путем брожения. Асаи (Asai Toshinobu), Караку то коге, Chem. and Chem. Ind., 1958, 11, № 2, 161–168 (японск.)

79265. О модернизации пивоваренных заводов. Харли (The why and how of brewery modernization. Harley Fred M.), Amer. Brewer, 1958, 91, № 5, 27–28, 31–33 (англ.)

Обсуждены общие принципы рационального планирования и оборудования пивоваренных заводов. А. Е.

79266. Солодовые качества канадских ячменей. VII. Ячмень сорта Паркланд. Бенделлоу, Мередит, Джонстон (Malting quality of Canadian barleys. VII. Parkland. Bendelow V. M., Meredith W. O. S., Johnston W. H.), Canad. J. Plant Sci., 1958, 38, № 1, 88–93 (англ.)

79267. Изучение ячменя и солода. XII. Взаимодействие зародыша и эндосперма ячменя при соложении. Керсон, Поллок (Studies in barley and malt. XII. Interaction between the embryo and the endosperm of barley during malting. Kirsop B. H., Pollock J. R. A.), J. Inst. Brew., 1958, 64, № 3, 227–233 (англ.)

Ранние изменения эндосперма проходят неоднородно при прорастании ячменя. Некоторые из этих изменений начинаются в местах соприкосновения эндосперма с зародышем в первые три дня прорастания, последующее развитие свойств солода в некоторых отношениях происходит независимо от присутствия зародыша. Однако кол-во β -амилазы, найденное в эндосперме, резко снижается после удаления зародыша. Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 22985. Резюме авторов 79268.

Осахаривание и йодная норма солода. Шмаль (Verzuckerung und Jodnormalität. Schmal A.), Schweiz. Brauer.—Rundschau, 1958, 69, № 3, 43–44 (нем.)

Обсуждаются причины плохого осахаривания (О) заторов из солодов, приготовленных из ячменей различных урожаев. Момент достижения йодной нормы (ЙН) (отсутствия р-ции на крахмал) не совпадает с моментом образования мальтозы. Мальтоза в основном образуется при $60\text{--}65^\circ$, тогда как полное О и достижение ЙН происходят при 68° . Поэтому йодную пробу не следует считать пробой на О, она характеризует активность α -амилазы, переводящей крахмал в растворимое состояние и этим создающей условия для действия β -амилазы, производящей полное О. Оптимум О лежит при $74\text{--}76^\circ$. Для полного О солода необходимо совместное действие на крахмал α - и β -амилаз. Солод короткого ращения не осахаривается при затирании по конгрессному методу и не дает ЙН, так как α -амилаза в нем еще отсутствует, а β -амилаза не действует на нерастворенный крахмал. Плохому О солодов соответствует и плохая их растворимость и мучнистость. Для плохо растворенных и плохо осахаривающихся солодов необходимо применять более тонкий помол, меньшую конц-ию затора (для уменьшения вязкости его и облегчения диффузии между субстратом и ферментами) и соответствующую кислотность при затирании (избегать применения воды с повышенным содержанием карбонатов). Недостаточное О затора может быть выявлено йодной пробой в готовом пиве.

Р. Залманзон
79269. Применение жидкого топлива в солодовой промышленности. I. Рост применения жидкого топлива в солодовой промышленности Англии. Хаббард. II. Влияние жидкого топлива на качество солода. Мейси (Oil firing in the malting industry. I. The development of oil firing. Hubbard W. A. II. Effects of oil firing. Macey Alan), J. Inst. Brew., 1958, 64, № 3, 215–221; 222–226 (англ.)

I. Обсуждены данные об увеличении потребления и технико-экономич. преимуществах применения жидкого топлива в солодосушилках.

II. Рассмотрено влияние изменений влажности и повышенного содержания SO_2 в топочных газах при

пользовании жидким топливом на увеличение в солоде кол-ва растворимого азота и появление черных точек на солоде.

А. Е.

79270. Хмель урожая 1957 г. Менре, Сен-Мишель (Les houblons de la récolte 1957. Menetret G., Saint-Michel A. de Mme), Brasserie, 1958, 13, № 141, 161—171 (франц.)

Рассмотрены результаты анализа 27 образцов хмеля из различных районов Франции (Эльзас, Бургундия, Фландрия, Лотарингия) с учетом климатич. условий вегетации.

А. Е.

79271. Небольшая экспериментальная сушилка для хмеля в Колледже Уэе (Англия). Уотсон (Miniature experimental hop kilns at Wye College. Watson G. A.), J. Inst. Brew., 1958, 64, № 3, 240—242 (англ.)

Описание, схематич. чертеж и фотоснимок установок.

А. Е.

79272. Влияние температуры и скорости движения воздуха при сушке хмеля на его качество. Уотсон (Effect of drying temperature and air — speed on hop quality. Watson G. A.), J. Inst. Brew., 1958, 64, № 3, 242—247 (англ.)

Проведены опыты сушки 3 сортов хмеля, собранного вручную, на эксперим. сушилке (см. выше), соответствующей по своему устройству и режиму работы промышленным сушилкам. Качество сушеного хмеля определяли по аромату и внешнему виду с прессованных образцов. Сушку вели при 54,4—82,2° при постоянной скорости воздуха 7,6 м/мин. В этих условиях не наблюдали различий во внешнем виде образцов, однако аромат хмеля уменьшался с повышением температуры сушки. В некоторых случаях при сушке при 82,2° в хмеле обнаружили «горелый» запах. Образцы хмеля, высушенные при 76,7° и скорости движения воздуха 18,3 м/мин в течение 3—12 час., не отличались по качеству от предыдущих.

Из резюме автора.

79273. Влияние спелости и сушки хмеля на его эфирное масло. Говард, Слейтер (Effect of ripeness and drying of hops on the essential oil. Howard C. A., Slater C. A.), J. Inst. Brew., 1958, 64, № 3, 234—237 (англ.)

Исследование хмеля, срываемого через определенные интервалы в течение созревания шишек (в период с 12 августа по 23 сентября), показало, что общее содержание эфирного масла за этот период увеличилось с 0,14 до 1,27% (на сухое в-во), кол-во мирцена от следов до 0,305%, гумулена с 0,051 до 0,356%. Кол-во мирцена в составе углеводородной фракции возросло от следов до 36%, кол-во гумулена колебалось в пределах 37—79%, не обнаруживая роста при созревании шишек хмеля. В фракции окисленных в-в эфирного масла не найдено увеличения в процессе созревания хмеля. Сушка хмеля вызывает снижение кол-ва эфирного масла, не изменяя значительно его состава. Иногда, однако, сушка приводит к изменению состава эфирного масла вследствие окисления.

А. Емельянов

79274. Флавоновые соединения хмеля. Лебретон (Les composés flavoniques du houblon. Lebreton P. H.), Brasserie, 1958, 13, № 140, 104—108 (франц.)

В хмеле найдены 4 флавоновых производных: 2 из них являются лейкоантоцианами: лейкоцианидин и лейкодельфинидин, составляющие в среднем 2,1% сухих в-в зрелых шишек хмеля. Не исключено, что эти лейкопроизводные находятся в стереоизомерных формах простой структуры и быстро конденсируются при подготовке материала к хроматографии, образуя лейкоантоциановые таннины. 2 остальных флавонола являются кверцетином и кемпферолом в форме глюкозидов и рамнозидов. Эти соединения в различных колич. соотношениях найдены во всех образцах хмеля.

Резюме автора

79275. Соотношение смол и эфирных масел в хмеле. Нив, Уэстон (Resin and oil relationships in hops. Neve R. A., Weston E. W.), J. Inst. Brew., 1958, 64, № 3, 247—248 (англ.)

Обсуждаются ранее опубликованные работы Ритчи и Бетьюна (РЖХим, 1957, 59422), Говарда и Слейтера (РЖХим, 1958, 37772). Отмечается, что отбор образцов хмеля для исследования был недостаточно строгим, а потому найденные ими соотношения некоторых фракций хмелевых смол и масел требуют проверки.

А. Е.

79276. Влияние некоторых составных частей солодового экстракта коллоидной природы на процесс варки охмеленного сусла. Салач, Котрла-Ганелова, Ванчура (Einfluss einiger Bestandteile des Malzextraktes, vor allem jener von kolloider Natur, auf den rationellen Verlauf des Hopfenkochens. Salát V., Kotrlá-Hapalová, Vančura M.), Brauwelt, 1956, B96, № 14-15, 189—196 (нем.)

Исследовано осаждающее действие протеолитич. препаратов (коллупулина, папаина, кристаллазы В и Д, полидиазы, панкреатина и др.) на белковые в-ва сусла при 25 и 50°. Показано, что в осадок переходит главным образом средняя фракция В (по Лундину) и частично низкомолекулярная фракция С. Соотношение белкового азота фракций А, В и С должно быть равным в сусле 3:2:4—5, а в пиве 1:1—2:6—7. Установлена определенная связь других коллоидов (пш., декстринов) с высокомолекулярной белковой фракцией А: чем больше осаждают или разлагают последнюю и удаляют из сусла и пива, тем более удаляют высокомолекулярные углеводы. Повышенное содержание высокомолекулярных белков в пиве снижает его биологич. стойкость и способствует образованию мутнений различного характера. Однако изливное удаление белковых фракций А и В из пива, повышая его стойкость, снижает вкусовые качества пива.

А. Емельянов

79277. Сравнение стабилизирующего действия пива деглутана и ферментных препаратов, а также исследования белков пива электрофорезом. Шаумекер (Vergleich der bierstabilisierenden Wirkung von Deglutin und Enzym-Präparaten sowie Elektrophorese-Versuche an Bier-Eiweiß. Schaumäcker Joachim), Brauwissenschaft, 1956, № 5, 126—136 (нем.; рез. англ.)

Приведены сравнительные данные испытания деглутана и других бентонитов. С увеличением потерь при прокаливании снижается адсорбционная способность и набухаемость этих материалов. Адсорбция белков деглутаном достигает 58% через 45 мин. В дальнейшем адсорбция протекает медленнее и заканчивается примерно через 24 часа. При повышении кол-ва деглутана более всего увеличивается адсорбция высокомолекулярной фракции белков (по Лундину). Из ферментных препаратов, стабилизирующих пиво (мальтолизин, кристаллаза В и Д), протеолитич. сила оказалась выше у кристаллазы В (содержащей, по-видимому, папаин), однако ее диастатич. активность менее, чем у других ферментных препаратов. Протеолитич. действие мальтолизина характерно разложением высокомолекулярной фракции белка с одновременным увеличением низкомолекулярной фракции (общее кол-во азота остается при этом без изменения). Трудности в исследовании белков пива электрофорезом объясняются наличием высокомолекулярных углеводов. С помощью электрофореза удалось разложить белки пива на три компонента, характеристика которых представлена соответствующими электрофорограммами и диаграммами.

А. Емельянов

79278. Об образовании меланоидина. Кнорр (On current knowledge of melanoidin formation. Knorr)

Fritz); *Brewers' Digest*, 1958, 33, № 5, 50, 52, 58 (англ.).

Библи. 12 назв. См. РЖХим, 1958, 51766. А. Е. 79279. О стабилизаторах белков. Рокита (Über Eiweißstabilisatoren. Rokita Werner), *Internat. Fachzeitschrift Brau-, Gärung- und Kältetechn.*, 1958, 11, № 3, 43—46 (нем.).

Для повышения стабильности бутылочного пива рекомендуется: применение хорошо растворенного и отсушенного солода; приготовленного из ячменя с малым содержанием белков (Б); длительное кипячение затора при применении несложенных материалов; интенсивная варка с достаточным кол-вом хорошего хмеля; своевременное снятие деки, во избежание повторного растворения адсорбированных ею Б; длительное хранение в лагерьном подвале при низкой т-ре; быстрая фильтрация и возможное устранение соприкосновения с воздухом при розливе. В качестве стабилизаторов (С) предлагается применять ферменты, расщепляющие высокомолекулярные Б: пепсин, панаин, протеазы солода и т. д., которые действуют при рН пива и переносят т-ру пастеризации. Физ.-хим. методы не определяют абс. величины стабильности пива. Для ускорения выпадения осадка в контролируемых бутылках применяют встряхивание в определенных температурных условиях (при 30, 40 и 60°). В Дании сконструирован прибор для определения муты непосредственно в закупоренных бутылках. Это дает возможность определять раздельно в одной и той же бутылке муть, выпавшую на холоду и появившуюся при длительном хранении. Прибор пригоден для получения большого кол-ва данных при затрате небольшого кол-ва бутылок пива; из них можно вывести среднюю величину стабильности пива. С добавляют в пиво в различных кол-вах, в зависимости от препарата, качества пива и требуемого действия. Лучше всего производить добавление С в отстоявшееся или отфильтрованное пиво, чтобы время воздействия продолжалось как можно дольше. Ферментные препараты не влияют на вкус и пеностойкость пива. Для уничтожения влияния следов воздуха к пиву прибавляют восстанавливающие в-ва (напр., аскорбиновую к-ту), повышающие действие С. Вместо ферментных стабилизаторов применяют также адсорбенты (бентонит, активированный уголь), удаляющие высокомолекулярные Б, но несколько изменяющие цвет и горечь пива. Доировка их определяется опытным путем.

Р. З.

79280. Действие никеля на пеностойкость пива в связи с содержанием в нем изогумулона. Рудин (Effect of nickel on the foam stability of beers in relation to their isohumulone contents. Rudin A. D.), *J. Inst. Brew.*, 1958, 64, № 3, 238—239 (англ.).

Пеностойкость светлого эля в присутствии 0,001% Ni возрастает пропорционально содержанию изогумулона (в мг на 1 кг эля). На основании этой зависимости можно производить быстрое определение содержания изогумулона в светлом эле. А. Емельянов

79281. Неотложные задачи советского виноделия. Герасимов М. А., *Виноделие и виноградарство СССР*, 1958, № 3, 5—8

79282. Использование *Botrytis cinerea* в производстве сладких столовых вин. Нелсон, Эймерин (The use of *Botrytis cinerea* Pers. in the production of sweet table wines. Nelson Klayton E., Amerine Maunard A. Hilgardia, 1957, 26, № 12, pp. 521—563, ill. (англ.).

Проведены опыты искусств. заражения винограда *Botrytis cinerea* в спец. камере. Полученные вина обладали ароматом и букетом, типичным для вин Сотерла. Если споры вносили в виде водн. суспензии, то для достижения необходимого уровня заражения достаточно (при 95—100% относительной влажности) 24 час.

при 20°. При заражении «сухими» спорами при влажности $\geq 45\%$ требуется ≥ 2 суток при 20°. Дальнейшее высушивание ягод для получения высокосахаристого сусла (до 47° по Баллингу) при 12° дало более благоприятные результаты, чем при 35°. Причем скорость высушивания обратно пропорциональна влажности. Предварительное окуливание винограда SO_2 уменьшало заражение грибом. Окуливание во время высушивания не дает никакого эффекта. И. Скурихин

79283. Понижение содержания кислот в сусле и вине. Мюнц (Ein Beitrag zur Most- und Weinentsäuerung. Münz Theo), *Weinberg und Keller*, 1958, 5, № 6, 345—346, 348—352 (нем.).

Рассматриваются превращения ряда к-т (винной, яблочной) в винограде в период его созревания в сусле и вине. Описаны способы понижения кислотности вина путем осаждения винной и яблочной к-т в виде кальциевых солей. Хим. способ понижения кислотности вин рассматривается как весьма перспективный.

Е. Датунашвили

79284. Производство полусладких вин в Молдавии. Кошев Л. А., *Виноделие и виноградарство СССР*, 1958, № 3, 49—50

Установлено, что для произ-ва полусладких вин наиболее рационально применять установки для непрерывного брожения виноградного сусла с остановкой брожения при помощи непрерывнодействующих центрифуг и пастеризации; хранить полученные вина в крупных эмалированных цистернах; проводить консервирование сусла при помощи 450 мг/л горчицы и 150 мг/л SO_2 .

Резюме автора.

79285. Брожение вина при низких температурах.

Жендовский (Fermentacja winiarska w temperaturach niskich. Rzędowski Wiesław), *Przetwórnosc — warz. i koncent.*, 1958, 2, № 1, 3—6 (польск.).

Обзор. Рассмотрены свойства криофильных дрожжей, способы брожения при низких т-рах, влияние на выход спирта и качество получаемого вина. Опытная выработка в ПНР в 1957 г. 5000 дкл плодового вина в условиях брожения при низких т-рах дала положительные результаты. Недостатком способа является относительная продолжительность процесса брожения. Библи. 21 назв.

Г. Ошмян

79286. К вопросу непрерывного брожения сусла в потоке под подушкой углекислоты. Байлук В. В., Петерин Ю. Н., *Виноделие и виноградарство СССР*, 1958, № 4, 50—52

Описаны лаборатор. опыты непрерывного брожения виноградного сусла в потоке под подушкой CO_2 . Установка состояла из 8 стеклянных цилиндров емк. 800 мл, соединенных между собой так, что жидкость из нижней части предыдущего цилиндра поступает в верхнюю часть последующего. Верхние части цилиндров соединены между собой трубками, по которым проходит CO_2 . При проведении брожения в батарее потеря спирта с CO_2 практически нет. В 1958 г. в винсовхозе Мартыновском будет дана в эксплуатацию производственная установка по непрерывному сбраживанию сусла.

Г. Новоселова

79287. Уточнение технологического процесса спиртования. Воскобойников И. М., Тмж В. Л., *Виноделие и виноградарство СССР*, 1958, № 4, 13—15

Для вычисления уд. веса бродящего сусла, по достижении которого в сусле остается нужное кол-во сахара, выведена ф-ла $X = A - (B - D) \cdot 4,53$, где X — число из первых трех цифр после запятой в значении уд. веса бродящего сусла (при 20°), A — число из первых трех цифр после запятой в значении уд. веса сусла до брожения, B — содержание сахара в сусле до брожения в процентах, D — необходимое остаточное содержание сахара в процентах в момент спиртования. На основании ф-лы составлена таблица для быстрого

определения уд. веса броющего сусла, соответствующего нужному кол-ву сахара. Г. Новоселова

79288. Стимулирующее действие сернистого ангидрида на спиртовое брожение. Кордонье (Effet stimulant de l'anhydride sulfureux sur la fermentation alcoolique. Cordonnier R.), Progr. agric. et vitic., 1958, 75, № 10, 223—226 (франц.)

Присутствие SO_2 в кол-ве 50—100 мг/л несколько замедляет брожение вина в начальной стадии и заметно его ускоряет на всех последующих стадиях брожения. Высказаны различные предположения для объяснения действия SO_2 . Библ. 3 назв. Г. Ошмян

79289. Устранение предрасположения к заболеванию вин из гибридов прямых производителей. Теодореску, Басамак, Попа (Înlăturarea predispoziției la îmbolnăvire a vinurilor de hibrizi producători direcți. Teodorescu St., Basamac Coman, Popa Ecaterina), Grădina via și livada, 1958, 7, № 3, 15—18 (рум.)

Содержание летучих к-т в винах из гибридов прямых производителей, спустя год после обработки SO_2 (20 г/л) + древесный уголь (100 г/л) + колл. бентонит (200 г/л), повышалось для вин из сортов Ноах, Ананас и Отелло, соответственно, на 33,5 и 5%. При брожении с добавлением 10% выжимок «благородных» сортов винограда и обработке SO_2 (15 г/л) содержание летучих к-т повышалось на 94% для вина из сорта Ноах. При добавлении полины содержание летучих к-т в винах из сортов Ноах и Отелло, соответственно на 59 и 27%, а в винах из сорта Ананас не изменялось, в то время как в контрольных пробах содержание летучих к-т для вин из сортов Ноах, Ананас и Отелло составляло соответственно 293, 178 и 94%, причем во всех винах обработка SO_2 углем и бентонитом вызывала понижение содержания общего азота на 8—71%, остатка фосфатов на 20—42% и марганца на 0—10%. А. Марин

79290. Некоторые опыты по улучшению производства вин из гибридов прямых производителей. Човикэ (Citeva încercări pentru îmbunătățirea vinificației strugurilor de hibrizi producători direcți. Cioviță I.), Grădina, via și livada, 1958, 7, № 6, 59—60 (рум.)

С целью повышения качества вина из гибридов прямых производителей дробленый виноград нагревают перегретым паром до 65° и после процеживания сусла пропускают через пресс Duchescher № 3, затем снова нагревают до 65° для его дальнейшей обработки. Другой способ состоит в обработке отфильтрованного сусла (без его нагревания) прессом Duchescher № 3 и метабисульфитом. Качество вина еще больше повышается при сбраживании сусла в присутствии выжимок «благородных» сортов винограда (70—80 кг выжимок на 1000 кг винограда). А. Марин

79291. Применение таннина в виноделии. Бойш (Los taninos y su empleo en enología. Boix Emilio), Semana vitivinica, 1958, 13, № 613, 2—3, 6 (исп.)

Кратко описаны свойства и хим. состав дубильных в-в, в том числе: галлотаннина, турецкого и китайского таннинов, таннинов каштана. И. Скурихин

79292. Научные основы производства Советского шампанского. Родопуло А. К., Виноделие и виноградарство СССР, 1958, № 4, 5—10

Обзорная статья. Библ. 3 назв. Г. Н.

79293. Способ производства вермута. Ивано Садао, Нихон дзедзо кекай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1958, 53, № 1, 71—65 (японск.)

79294. Химико-аналитические различия натуральных и подсахаренных вин. Ренчлер, Таннер (Die chemisch-analytische Unterscheidung zwischen naturreinen und gezuckerten Weinen. Rentschler H., Tanner H.), Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1958, 49, № 1, 10—14 (нем.; рез. англ., франц.)

Для натуральных и подсахаренных сусел установлена зависимость: глицерин · бутиленгликоль/спирт = К. Для натуральных вин $K = 7 \cdot 10^{-6} - 9 \cdot 10^{-6}$ для подсахаренных $\sim 4,5 \cdot 10^{-6}$. Е. Датунаншвили

79295. Определение минеральных кислот в винах. Лепес (La investigacion de ácidos minerales en los vinos. Lepez Romulo E.), Semana vitivinica, 1957, 12, № 557—558, 61, 63 (исп.); Repr.-Vinos vinos y frutas.

Показано, что метод Руса и Томаса не пригоден для определения содержания серной к-ты в вине. С. Логинова

79296. Определение альдегидов в вине. Кильхёфер, Ауман (Die Aldehydbestimmung im Wein. Kielhöfer E., Aumann H.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1958, 107, № 5, 406—413 (нем.)

До настоящего времени для определения ацетальдегида в вине пользуются бисульфитным методом Рипера, усовершенствованным в дальнейшем. На основании сравнительных исследований рекомендуют определение с помощью аппарата Либ-Цахерля. Разрушение альдегидсернистой к-ты лучше производить в насыщ. р-ре NaHCO_3 (рН 7,8). В кислой среде (рН 1—2) получают завышенные результаты. Дистилляция из щел. среды может вызвать новообразование в-в, вызывающих SO_2 , а с другой стороны разрушение ацетальдегида. Е. Датунаншвили

79297. Определение кислотности вина и ликера потенциометрическим титрованием. Сало, Пельтоне, Стольстрем (Potentiometrische Titration des Gesamtsäuregehaltes von Weinen und Likören. Salo Tapio, Peltonen Risto J., Stahlström Brita), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1958, 107, № 5, 401—406 (нем.)

Для определения кислотности 25 мл вина смешивают со 100 мл воды и измеряют рН потенциометрически со стеклянным электродом. Затем порциями по 3 мл в вино добавляют 0,1 н. NaOH до рН 5,5; затем NaOH добавляют по 0,2 мл до рН 6,5; и по 0,1 мл до рН 7,0. Шипучие вина предварительно кипятят, затем охлаждают. В ликере определение проводят таким же, как и в тихом вине. Е. Датунаншвили

79298. Новая технология коньяка Пирии. Сапунджиев (Нова технология за коняк Пирия. Сапунджиев Тодор А.), Лозарство и винарство, 1958, 7, № 2, 46—48 (болг.)

Для изготовления сладкого спиртного напитка коньяк Пирии предлагают экстракцию спиртом заманить перегонкой с паром стеблей пириинского чая (*Sideritis scardica* Griesb. сем. Labiatae), содержащего 0,10—0,12% эфирных масел, получаемый дистиллят добавляют к коньяку в кол-ве 6,5%. И. Скурихин

79299. Идентификация альдегидов в коньячном спирте. Личев В. И., Панайотов И. М., Виноделие и виноградарство СССР, 1958, № 4, 10—13

Коньячный спирт из винограда сорта Димят, урожая 1953 г., выдержанный в течение 4 лет в дубовой таре, подвергли фракционной перегонке, в исходном материале и 9 фракциях определяли содержание альдегидов и ацеталей бисульфитным методом. Альдегиды, содержащиеся в полученных фракциях, идентифицировали в виде динитрофенилгидразонов при помощи восходящей хроматографии на бумаге, импрегнированной олеиновым маслом, при р-рителе изопропанол-вода и на бумаге, импрегнированной N,N -диметилформамидом, при р-рителе декалин. Установлено, что наибольшее кол-во альдегидов и ацеталей концентрируется в 1-й и 2-й фракциях (альдегидов соответственно 748 и 213 мг/л, ацеталей 312 и 236,0), далее снижается и вновь несколько повышается (3-я фракция содержит альдегидов 72,6 и ацеталей 83,6 мг/л; 4-я 26,4 и 29,5; 5-я 17,6 и 14,7; 6-я 44,0 и 41,7; 7-я 17,8 и 17,7; 8-я 17,9

и следы: 9-я 8,7 и следы). Обнаружены альдегиды: в 1-ой фракции ацетальдегид и муравьиный, во 2-й и 3-й ацетальдегид, в 4-й ацетальдегид и фурфурол, в 5-й масляный, пропионовый, ацетальдегид, фурфурол, в 6-й масляный, пропионовый, фурфурол, в 7-й валериановый, масляный, пропионовый, фурфурол, в 8-й и 9-й энантовый, валериановый, масляный, пропионовый, фурфурол. Из найденных в коньячном спирте альдегидов в наименьшем кол-ве обнаружен муравьиный альдегид. В выдержанном коньячном спирте и в остатке дистиллята обнаружены 8 альдегидов в том числе, вероятно, сиреневый, ванилин, конифериловый и α -оксисбензальдегид. Наличие в коньячном спирте альдегидов жирного рода сопровождается хорошо выраженным специфич. ароматом и вкусом, которые сохраняются и в процессе выдержки. Г. Новоселова

79300. Сырье для производства плодового спирта. Филь (Die Rohstoffe der Obstbrennereien. Viel Peter), Alkohol-Ind., 1958, 71, № 11, 283—284 (нем.). Рассмотрены факторы, влияющие на качество плодового спирта: содержание сахара, к-ты, дубильных в-в, состояние зрелости плодов, погода, способы подготовки сырья. Е. Датуншвили

79301. Черноплодная рябина как сырье для виноделия. Ленин А. С., Виноделие и виноградарство СССР, 1958, № 4, 53—54

Черноплодная рябина в период полной зрелости содержит (в %) сахара 10,29, дубильных в-в 0,43, имеет титруемую кислотность 12 г/л и богата аскорбиновой к-той и витамином РР. Горно-Алтайский винный з-д освоил произ-во крепких, десертных и сладких вин из черноплодной рябины обычными технологиями. Приемы для плодово-ягодного виноделия. Брожение сусла идет хорошо на диких дрожжах, но лучше на чистой культуре Вишневая 33. Вино хорошо оклеивается альбумином (0,05—0,1 г/л). Крепкое вино содержит спирта 18 об.%, сахара 10%, титруемых к-т 7 г/л, десертное соответственно 16 об.%, 16% и 7 г/л, сладкое 16 об.%, 20% и 7,5 г/л. При дегустации сладкое вино получило оценку 10 баллов, а десертное 9,47 балла. Г. Н.

79302. Производство водки из виноградных выжимок и дрожжей в госхозе Сегарча. Пэнущ (Obținerea rachului de tescovină și drojdie la G. A. S. Șegarcea. Pănuș Anatolie), Rev. gospod. agric. stat., 1958, № 1 11—12 (рум.).

Прессованные в конич. чанах (на 5000 л каждый) 3700—3800 кг свежих выжимок промывают в течение 20—24 час. водой и получают 1900 л пикета, содержащего 115—120 г/л сахара. Брожением пикета и перегонкой с водн. паром 1000 л его смеси с винными дрожжами получают 350—400 л водки крепостью 28—30°, из 1000 л которой вторичной перегонкой (перегоняемой, когда дистиллят содержит 30% спирта) получают 400—450 л водки крепостью в 48—50°, имеющей более высокие органолептич. свойства, чем водка, полученная непосредственно перегонкой выжимок.

А. Марин
79303. Определение содержания тяжелых металлов в напитках Чехословакии. Фюрст, Малкус (Hugienické hodnocení obsahu těžkých kovů v nápojích tuzemské výroby. Fürst F., Malkus Z.), Českosl. hyg., 1958, 3, № 2-3, 96—98 (чешск.; рез. русск., англ.). Описаны методы определения (колориметрич. и фотографич.) тяжелых металлов, приведено содержание их в некоторых напитках. Плодовые соки содержат (в мг/кг): Cu 0,2—2,4, Pb 0,2—0,75, Zn и Sn < 5, Fe < 55; содовая вода содержит (в мг/л): Cu 0—4,8, Pb 0,0—0,28, Zn и Sn < 1, Fe 0,02—0,12; лимонады содержат (в мг/л): Cu 0,35—1,01, Pb 0,0—0,16, Zn 0,26—0,57, Sn < 1, Fe 14,4—92; пиво содержит Cu 0,0—0,48, Pb 0,0—0,7, Zn 0,0—0,45, Sn 0,0—0,4, Fe

0,15—0,5; вино содержит: Cu 0,0—0,8, Pb 0,0, Zn 0,2—0,8, Sn 0,0, Fe 7—14. Указанные результаты рассмотрены с точки зрения нормирования металлов в исследованных напитках.

И. Скурихин
79304. О стойкости лимонадов. Донат (Haltbarkeitsprobleme bei Limonaden. Donath Heinz), Lebensmittel-Ind., 1958, 5, № 4, 183—185 (нем.).

Рассмотрены физ., хим. и биологич. факторы, обуславливающие стойкость лимонадов, а также способы повышения их стойкости, которая зависит в основном от чистоты используемых бутылок, степени насыщения CO₂, герметичности пробок и качества эфирных масел и воды. Г. Опшмян

79305. К методике технического нормирования на поточных линиях шампанского производства. Черников А. М., Виноделие и виноградарство СССР, 1958, № 3, 28—31

79306 К. Дегустация вина, пива и спиртных напитков. Машев (Дегустация на вино, пивото и спиртниче напитки. Машев Ст. София, Земиздат, 1957, 162 с., ил., 4,80 лв.) (болг.)

79307 П. Производство спирта и получение кормовых отходов из загнившего батата. Икэда Цутому [Фукусэн кодзо когэ кабусики кайся]. Японск. пат. 4991, 25.06.56

Загнивший мягкий батат смешивают с бердой спиртового произ-ва, рисовой шелухой, если необходимо, добавляют воду, пропаривают, охлаждают, растирают, добавляют закваску или свежие отруби. После осахаривания обрабатывают и отгоняют спирт, а отходы используют как кормовой продукт. Пример. 562,5 кг загнившего батата смешивают с 562,5 барды, пропаривают, охлаждают до 40°, растирают, добавляют 18,75 кг закваски, перемешивают и помещают в чан. В чан также добавляют 18 л препарата амилезы в 72 л воды. После 5 суток брожения отгоняют спирт, а отходы сушат, толкут и используют как кормовой продукт. А. Фрадкин

79308 П. Способ производства бражки с использованием очищенного крахмала в качестве основного компонента. Тани Хаттаро, Тани Хигао, Тани Иосио. Японск. пат. 4988, 25.06.56

Из рафинированного крахмала и рисовой закваски готовят осахаренную бражку, добавляют, помимо неорганич. солей, пантотеновую к-ту, либо пантотеновую к-ту в сочетании с витамином В₁, инозитом, биотином, амидом никотиновой к-ты. Отделяют часть полученного в-ва, добавляют рисовую закваску, молочную к-ту, вводят чистую культуру дрожжевых грибов и готовят дрожжи. Дрожжи смешивают с оставшейся частью бражки и осуществляют брожение. Пример. 1125 кг очищ. крахмала разводят в чистой воде, получают крахмальную эмульсию, отстаивают ее, сливают чистый верхний слой воды, заливают снова и, таким образом, промывают несколько раз. Крахмал помещают в чан, перемешивают вместе с 2700 л воды, вводят 500 г амилазы и нагревают до 70°. Разжиженную массу нагревают до 90°, охлаждают до 60°, добавляют 450 л рисовой закваски, выдерживают сутки в термостате при 50—55° и получают 3600 л осахаренной бражки. В бражку вводят 0,8—1 г пантотената кальция, размешивают, отделяют 360 л бражки, добавляют туда 0,9 л молочной к-ты, охлаждают до нормальной т-ры, вводят 27 л рисовой закваски и высаживают чистую культуру дрожжевых грибов. Через 12—15 дней получают ~360 л дрожжей, выдерживают их несколько дней и охлаждают. Из оставшихся 3240 л бражки снова отделяют 540 л, разбавляют 540 л воды, сливают с ранее полученной массой, выдерживают при 12—15° 2—3 суток для сбраживания. Из осахаренной бражки снова отделяют

1080 л, смешивают с 360 л воды, при 10—12° смешивают с полученной ранее массой, 3—5 суток осуществляют брожение и по мере его развития частями вливают оставшиеся 1620 л осахаренной бражки. В результате получают 4500 л спиртовой бражки.

А. Фрадкий

79309 П. Повышение стойкости вин с помощью моновит. Кагами Мото. Японск. пат. 4989, 25.06.56

Саке или плодородное вино пропускают через слой сильно кислых нефенольных катионитов (промытых водой до состояния, пока вода станет нейтр. к метилоранжу). Часть продукта (кол-во, необходимое для регулирования кислого вкуса вина) обрабатывают доведенными с помощью сильных оснований до свободной щелочности анионитами, содержащими четвертичное основание аммония (промытыми водой до ее нейтр. р-ции на метилоранж). Обе части продукта смешивают. Пример. Через 1 л сильно кислого нефенольного катионита (Амберлит IR = 120) со скоростью 8 л/час пропускают 2 л н. HCl, а затем со скоростью 8 л/час пропускают 2 л чистой воды. Смола промывают водой со скоростью 16 л/час, пока промывная вода не приобретет нейтр. р-ции (метилоранж). Затем через смолу со скоростью 30 л/час пропускают 20 л саке. Через 0,1 л анионита, содержащего четвертичное аммониевое основание (Амберлит IRA = 400), со скоростью 0,4 л/час пропускают 0,15 л н. NaOH, затем пропускают 0,2 л воды со скоростью 0,4 л/час, далее смолу промывают водой со скоростью 1,2 л/час до приобретения водой нейтр. р-ции на метилоранж. 10% обработанной катионитом жидкости (т. е. 2 л) со скоростью 3 л/час пропускают через Амберлит IRA = 400 и смешивают обе части продукта.

А. Фрадкий

См. также: Хим. состав грузинских вин 31478Бх. Мадеризация вина в непрерывном потоке 31479Бх. Связь аминокислот с привкусами и качеством вин 31482Бх. Образование жирных к-т микроорганизмами 30483Бх. Микробиологич. метод контроля дрожжей 79155

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович

79310. Консервирование пищевых продуктов. Клеман (Difesa ed illustrazione delle conserve alimentari. Recenti dati sul loro valore nutritivo. Clément Robert), Ind. conserve, 1958, 33, № 2, 95—101 (Transl.—Ann. nutr. et aliment., 1957, 11, 159 (итал.) Обзорная статья. Библ. 32 назв.

79311. Консервирование пищевых продуктов облучением. Хетерингтон, Мак-Куин (Radiation preservation of foods. Hetherington C. H., MacQueen K. F.), Agric. Inst. Rev., 1958, 13, № 3, 11—14, 67 (англ.)

Обзорная статья, подводящая итоги опытам применения ионизирующих излучений для повышения стойкости продуктов при хранении. А. Е.

79312. Сушка пищевых продуктов при помощи сублимации. Гильбо (Applicazione del crioesiccamento agli alimenti. Guilbot Andrea), Ind. conserve, 1958, 33, № 2, 128—134. Transl.—Aliment. et vie, 1957, 45, 243 (итал.)

Обзор по вопросам сушки пищевых продуктов методом лиофилизации (методом сублимации). Библ. 53 назв. Г. Н.

79313. Тенденции развития холодильной обработки пищевых продуктов. Эрбу (Utvikling og tendenser

i norsk fryserinaering. Erbo Torstein), Norsk fryserinaer., 1958, 10, № 4, 1, 3, 5, 7 (норв.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 62501

79314. Современный способ консервирования замораживанием. Энгст (Moderne Vorratspflege durch Gefrierkonservierung. Engst R.), Lebensmittel-Ind., 1958, 5, № 2, 76—80 (нем.)

Изложены теоретич. основы хранения пищевых продуктов при охлаждении (от +5 до —3°) и замораживания (от —15 до —23°). Рассмотрены положительные и отрицательные факторы, влияющие на сохранение продукта: требования к состоянию и качеству продукта перед закладкой в морозильную камеру, условия доставки на холодильник, предварительная обработка, т-ра, скорость и длительность замораживания, транспортирование из холодильника в торговую сеть, хранение в магазине, хранение в домашних холодильниках, условия дефростации. В. Гурин

79315. Консервирование различных пищевых продуктов холодом. Гарсия-Рекейро (Método de conservacion de los diferentes alimentos tratados por el frio. Garcia Requeiro Irma), An. Asoc. veterin. hig. bromatol., 1957, 5, № 3, 105—150 (исп.)

79316. Питательная ценность замороженных пищевых продуктов. Хамфри (Frozen foods-better nutrition. Humphrey Harold J.), Quick Frozen Foods, 1958, 20, № 8, 85, 368 (англ.)

Сообщение о проводившемся на протяжении 5 лет, по заданию ассоциации заготовителей замороженных продуктов (США), изучении питательной ценности 51 вида замороженных плодов, соков и овощей. Указывается, что в общем замороженные продукты характеризуются высоким содержанием аскорбиновых к-ты, достаточным содержанием витаминов В и А и белков, содержат заметные кол-ва Са, Р и Fe, но во многих недостаточно Na и углеводов (вследствие чего пригодны для включения в меню диабетиков и для разгрузочных диет). С. Светов

79317. Об экономичности хранения пищевых продуктов на холодильниках. Остертаг (Zur Frage der Wirtschaftlichkeit bei der Kallagerung von Lebensmitteln. Ostertag A.), Schweiz. Bauzeitung, 1958, 76, № 26, 383—388 (нем.)

Технико-экономич. соображения с расчетами и мерами. А. Е.

79318. Улучшение теплообмена в паромасляных обжарочных печах. Дикис М. Я., Консерв. и ош. щесуш. пром-сть, 1958, № 7, 16—18

Изложена методика уточненного теплового расчета печи. Установлено, что на испарение 66% влаги затрачивается 50% времени обжаривания, таким образом на разгрузочную половину печи падает 34% тепловой нагрузки. Кроме того в загрузочной части печи тепло расходуется на нагрев сеток и сырья. Поверхность нагрева 1-го элемента паромасляной печи следует определять из потребности тепла на нагрев сеток, продукта, воды и добавляемого масла, на испарение ~20% влаги из продукта и на потери в окружающую среду. Поверхности нагрева 2-го, 3-го и 4-го элементов рассчитывать из необходимости испарить соответственно ~45, 25 и 10% влаги. Следует создавать холодную зону в средней части печи или по краям. Нагревательные элементы целесообразно расположить так, чтобы самые горячие струи масла омывали продукт в средней части сетки, а охлажд. масло опускалось в холодные зоны. Установка греющих элементов с поверхностями нагрева, отвечающими тепловой нагрузке, обеспечивает равномерную т-ру масла, а создание холодных зон — рациональную его циркуляцию. Г. Н.

79319. Пюре для детского питания. Сиддхам Раджам (Strained baby foods. Siddappa G. S.

Rajam S., Indian Food Packer, 1958, 12, № 5, 11—12 (англ.)

В США протертые продукты для детей и инвалидов выпускают трех категорий 1. Продукты с высокой кислотностью ($pH \leq 3.7-3.8$), не требующие дальнейшей тепловой обработки после закатки банок. 2. Продукты со средней кислотностью ($pH 3.8-4.2$), требующие тепловой обработки, длительность которой определяется свойствами продукта. Напр., продукты переработки яблок, томатов, слив и смеси плодов с высокой кислотностью с зернопродуктами. 3. Продукты с низкой кислотностью, изготовленные из овощей или содержащие мясо или зернопродукты. Их, вследствие сравнительно высокого pH , подвергают обработке при 100° под давлением. Пюре из плодов пропускают через сито с размером ячеек $0.25-0.75$ мм. Выпускают также продукты, изготовленные из плодово-овощного пюре с добавлением сухого обезжиренного молока, сахара, сока лаймов, сливок, желтков, кукурузного крахмала, соли, $NaHCO_3$, ванильной эссенции. Многие из указанных продуктов выпускают сухими.

Г. Новоселова

79320. Микроэлементы, переходящие в раствор при приготовлении пищи в металлической посуде. Гото (On the microelements dissolved from cooking vessels during cooking. Goto Tae), Tohoku J. Agric. Res., 1954, 4, № 3-4, 263—269 (англ.)

Приведены результаты исследований содержания микроэлементов (Fe, Al, Cu, Zn, Pb, Co, Mn), которые были обнаружены при кипячении воды или р-ров — $NaCl$ (1%), $NaHCO_3$ (0.1%), CH_3COOH (0.1%), винной к-ты (0.1%) и лимонной к-ты (0.1%) в течение от 1 до 60 мин. в железных, алюминиевых и медных сосудах. Все указанные элементы найдены в р-рах в измеримых кол-вах, которые возрастали с увеличением длительности кипячения (по-разному для различных р-ров). Все элементы, за исключением Al, в кислых р-рах обнаружены в больших кол-вах, чем в воде или в щел. р-рах, Al в больших кол-вах найден в щел. р-рах. В наименьших кол-вах обнаружен Co. Указаны методики определения металлов.

С. Светов

79321. Влияние порчи жира на сохранность некоторых видов пищевого сырья и продуктов их переработки. Рутковский (Einfluss des Fettverderbs auf die Haltbarkeit einiger Rohstoffe und Erzeugnisse der Lebensmittelindustrie. Rutkowski Antoni), Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math.-naturwiss. Reihe, 1955—1956, 5, № 3, 327—332 (нем.)

На примере свиного сала, сливочного масла, растительных масел, мучных изделий, концентратов супов и других продуктов показано, что даже при низком содержании жира его разложение вызывает порчу продукта. Сохраняемость жиров и содержащих жиры продуктов зависит от условий переработки сырья и режима хранения. Отмечено, что добавление антиоксидантов повышает сохраняемость жиров, однако их применение рекомендуется только после создания оптимального режима переработки и хранения продуктов.

Т. Сабурова

79322. О терминологии пищевых продуктов. Части 1, 2, 3, 4—9. Финке (Zur Terminologie der Lebensmittel. 1, 2, 3, 4—9 Teil. Fincke Heinrich), Gordian, 1957, 57, № 1368, 21—23; № 1369, 22—25; № 1370, 17—20; № 1371, 16—20 (нем.)

Систематизированы наименования пищевых продуктов и напитков.

Г. Н.

79323. Микробиологические стандарты на пищевые продукты. II. Микробиологический стандарт. Татчер (Microbiological standards for foods. II. What may microbiological standards mean? Thatcher E. S.), Food Technol., 1958, 12, № 3, 117—122 (англ.) Обсуждается санитарное, производственное и эконо-

мич. значение микробиологич. стандартов на пищевые продукты. Сообщение I, см. РЖХим, 1957, 43207.

Т. Сабурова

79324. Исследование некоторых физических свойств сырого зерна при автомобильных перевозках. Креймерман Г. И., Рюгер А. А., Сообщ. и реф. Всес. н.-и. ин-т зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 6, 1—6

Изучены изменения механич. свойств зерновой насыпи (пшеницы и овса) различной влажности при кратковременной перевозке. Установлено, что за 3—4 часа автомобильной езды уплотнение сырой зерновой насыпи достигает 13—14%, межзернового пространства — на 32—35%. При влажности зерна $> 21\%$ резко уменьшается сыпучесть зерна. При влажности зерна $\geq 30\%$ угол естественного откоса достигает 90° и насыпь теряет свойство сыпучести; при влажности зерна $\geq 25\%$ кузов автомобиля для удаления зерна надо наклонять на $42-43^\circ$.

А. Емельянов

79325. Опыты сушки пшеницы. О'Каллахан (Through-air drying of wheat grain. O'Callaghan J. R.), Bull. Instn Civil Engrs Ireland, 1958, 84, № 3, 99—121 (англ.)

Приводятся описание и результаты испытаний эксперим. сушилок с продуванием воздуха через слой зерна (различной толщины) и с противоточным движением воздуха.

А. Е.

79326. Электропроводность зерновой массы и контроль ее влажности в связи с температурой. Суворов С. С., Балабанов А. Е., Сообщ. и реф. Всес. н.-и. ин-т зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 6, 19—23

Показано, что электрич. сопротивление (R) постоянному току сжатой зерновой массы пшеницы в зависимости от t -ры (t) представляет показательную функцию: $R = R'_0 e^{-\alpha t}$, где $\alpha' = 0.43429$, α — температурный коэф. электрич. сопротивления зерна, R'_0 — сопротивление при $t = 0$. С увеличением влажности зерна величина α уменьшается, что связано, предположительно, с уменьшением энергии активации ионов в-в зерна при гидролизе. Предложено ур-ние, связывающее R сжатой зерновой массы пшеницы с ее влажностью и t -рой, позволяющее рассчитывать показания влагомеров в процентах влажности, а также устанавливать температурную поправку.

А. Емельянов

79327. Развитие механических методов оценки качества пшеницы. Рада (Über die Entwicklungsstufen und die neueste mechanische Methode der Weizenqualifizierung. Rada István T.), Mühle, 1956, 93, № 35, 495—497 (нем.)

Краткий историч. очерк; описание нео-лаборографа, прибора для определения механич. свойств теста пробой на разрыв.

А. Е.

79328. Характеристика качества пшениц по содержанию жирных кислот. Грёпpler, Шефер (Die Bestimmung der Fettsäurezahl (fat acidity test) als Nachweis der gesundheit bei deutschem Weizen. Groepler P., Schäfer W.), Getreide und Mehl, 1958, 8, № 4, 28—30. (нем.)

Исследовано качество пшеницы урожая 1955—1957 гг. (ФРГ) по содержанию свободных жирных к-т по методу Зелени. Бензолную вытяжку размолотого зерна (после фильтрования) титруют водн. р-ром 0.0178 н. КОН (1 мл = 1 мг КОН) в присутствии спирт. р-ра фенолфталеина. Конец р-ции устанавливают сравнением со стандартным р-ром. Для здорового зерна установлена предельная норма содержания жирных к-т 20 . Для получения сравнимых данных по указанному методу влажность материала должна быть $< 10\%$, что достигается высушиванием

навески. По результатам анализа можно судить о длительности хранения зерна пшеницы и об изменениях ее свойств в результате хранения. Н. Смолина

79329. Иодометрический метод количественного определения металилхлорида в газированном зерне, исследование условий и характера его сорбции. Белых Е. Г., Соседов Н. И., Сообщ. и реф. Всес. н.-и. ин-т зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 6, 15—19

Разработанный метод, основанный на пиролизе металилхлорида (I) при 850—950° с последующим иодометрич. определением образующегося при пиролизе HCl, применен для изучения взаимодействия I с газированным зерном. Показана способность I к хемосорбции с составными частями зерна, возрастающей с увеличением его влажности и т-ры. Процесс десорбции I наиболее интенсивен в первые сутки дегазации.

А. Емельянов

79330. Заражение зерна насекомыми и загрязнение зерновых продуктов. Гаррис (Insect infestation of grain and contamination of cereal products. Harris Kention L.), Cereal Sci. Today, 1958, 3, № 1, 12—15 (англ.)

Установлена прямая связь степени загрязнения зерна насекомыми и грызунами с загрязнением продуктов его переработки. Коэф. корреляции между кол-вом насекомых в зернах определяемым методами «крекинг-флотации» и окраской закупок мест отложения ячеек долгоносиков, и кол-вом частиц насекомых в муке для 266 исследованных образцов пшеницы равнялся соответственно 0,90 и 0,83. Эта зависимость найдена и для зерен кукурузы, риса, ржи и гречихи. Определение внутреннего заражения зерен насекомыми рекомендуется производить радиографом слабого напряжения фиксирующим самые незначительные повреждения. Отмечается при этом необходимость правильного отбора образцов. Приведены таблицы, иллюстрирующие связь загрязнения зерен и муки.

В. Базарнова

79331. Исследование дисковой машины для шлифования пшени. Цысь Н. Ф., Лейкин Я. И., Сообщ. и реф. Всес. н.-и. ин-т зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 6, 6—8

Описание и результаты испытания дисковой шлифовальной машины, сконструированной ВНИИЗ, работающей с постепенным воздействием на поверхность зерновки быстро вращающихся дисков различной шероховатости, при интенсивном трении зерен между собой при перемещении в рабочем цилиндре. А. Е.

79332. Новая система обработки зерна. Значение кондиционера в мукомольной и зернообрабатывающей промышленности. Кандилис И., Биомеханика эпитеорисис, 1957, 24, № 276, 725—729 (греч.)

79333. Изыскание способов выделения мелких фракций из продуктов вымола. Лопатинский С. Н., Сообщ. реф. Всес. н.-и. ин-т зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 12—15

На эксперим. мельнице сопоставлена эффективность разделения продукта вымола на фракции на расसेве, вертикальной щеточной и бичевой машинах. Опыты проводили с пшеницей Ставропольского края, IV типа, 2-й группы стекловидности. Общее извлечение (в % к системе) составляло на I драной системе 13, на II 50, на III 37—39 и на IV 22—24. Найдено, что полное выделение проходных фракций (муки и дунста) из продукта вымола достигается на бичевой машине за один проход, на расसेве после 5-кратного, на щеточной машине после 2-кратного пропуска. Средневзвешенная зольность проходных частиц с рассева равна 2,41%, со щеточной машины 2,08%, с бичевой 2,05%.

А. Емельянов

79334. Сушилка для муки «Антаргаз» с излучением инфракрасных лучей, работающая на пропане. Неве (Présentation de l'étuve à infra-rouge Antargaz fonctionnant au propane pour le séchage des farines. Nève B. de), Technique meunière, 1956, № 57, 3—10 (франц.)

Приведено описание со схематич. чертежами и фотоснимками сушилки, в которой смесь воздуха и пропана проходит по трубкам через отражательную поверхность и горит без пламени, поддерживая т-ру 900°, обеспечивающую выделение ИК-лучей с длиной волны 2,5—3 м. Муку высушивают в два приема: сначала нагревают до 40° нагретым воздухом, а затем подвергают действию ИК-лучей в среднем в течение 2—3 мин., с интенсивным испарением влаги. Показано, что пластич. свойства теста из подсушенной муки не ухудшаются и хлеб получают нормального качества.

А. Емельянов

79335. Исследование зольности тонкомолотой части пшеничной муки. Эккардт (Untersuchungen über Handelsweizenmehle hinsichtlich des Anteils ihrer Feinmehlfraction und deren Aschegehalt. Eckardt O.), Mühle, 1958, 95, № 19, 254—255 (нем.)

Исследования проведены на образцах товарной пшеничной муки, полученной от разных мельничных предприятий. Ситовой анализ показал, что у муки одного и того же типа как сходы с сит, так и проходы через сита с одинаковым размером ячеек колебались в широких пределах. Так в муке типа 405, сход с сита с размером ячеек в 120 м колебался от 35 до 9,5%, а проход через сито с размером отверстий 58 м был соответственно в пределах 33—60,5%. В большинстве случаев (76 образцов из 86) содержание золы возрастало вместе с получением более тонких частиц муки. В одном случае (мука типа 1600) сход с сита с размером ячеек 95 м дал в два раза меньшее содержание золы по сравнению с проходом через сито с ячейками 56 м. Обратное явление по зольности тонкомолотых фракций наблюдалось у 12% исследованных образцов в случаях очень малого размера схода с сит с величиной отверстий 120 и 95 м. Во всех случаях все более тонкомолотые фракции были светлее (белее) крупных, которые имели желтоватый цвет. Сравнительную белизну тонкомолотых фракций определяли цветомером. Показано, что данные, полученные на цветомере, не заменяют определение зольности. В тонкообразованной части муки во всех случаях в сходе с сита с величиной ячеек 58 м по сравнению с проходом через такое же сито имелось повышенное содержание белка на 1/3—1/4.

Н. Смолина

79336. Влияние высоких температур в период плодоношения пшеницы на объем хлеба. Финни, Фрайер (Effect on loaf volume of high temperatures during the fruiting period of wheat. Finney Karl F., Fryer H. C.), Agron, J., 1958, 50, № 1, 28—34 (англ.)

Исследовано влияние высоких т-р, действующих на пшеницу в период от колошения до созревания, на объем хлеба и длительность замеса теста. Наблюдения проведены с 513 образцами разных сортов стекловидной краснозерной озимой и яровой пшеницы урожаев 1940—1943 гг., выращенной в различных климатич. и почвенных условиях. Эксперим. данные обрабатывались графически и статистически. Установлено, что объем хлеба и оптимальная длительность замеса теста понижались при действии на пшеницу т-ры > 32° в последние 15 дней перед жатвой. Степень воздействия связана с сортом пшеницы, кол-вом и качеством белка, физ. и хим. составом почвы и величиной аккумулированного тепла за указанный период. При отсутствии высоких т-р в последние две недели выпадения осадков и физ. и хим. состав почвы оказывали

малое относительно незначительное влияние на качество белка. При отсутствии лимитирующего фактора т-ры в период плодоношения пшеницы колебания в объеме хлеба на 95% зависели от кол-ва белка. Сорты пшеницы с длительным периодом замеса теста были устойчивее к отрицательному воздействию высоких т-р в период плодоношения по сравнению с сортами с коротким временем замеса. В. Базарнова

79337. Автоматизация дозировки сырья и управления тестоприготовительным агрегатом системы проф. Н. Ф. Гатилина. Тараненко Л. Л., Хлебопек и кондитерск. пром-сть, 1958, № 5, 37—40

Описано устройство и работа автоматизированного агрегата, приведена схема автоматизации дозировки сырья и тестоприготовления и принципиальная электрич. схема командного аппарата КЭП—12/4. А. Е.

79338. Поточные механизированные линии для производства подовых, формовых сортов хлеба и бараночных изделий, разработанные ВНИИХПом в сотрудничестве с промышленностью. Морев Н. Е., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 5, 7—14

Описание, фотоснимки и схемы механизированной линии по произ-ву хлебо-булочных изделий с непрерывным тестоприготовлением на опарно-тестовом агрегате ВНИИХП, поточной механизированной линии для бараночных изделий и механизированной поточной линии для произ-ва формовых сортов хлеба. А. Е.

79339. Предупреждение крошливости мякиша хлеба. Райчев (Отстраняване на ронливостта в средата на изпечения хляб. Райчев Москва), Химия и индустрия, 1957, 29, № 4, 20—23 (болг.)

Крошливость является результатом неполной клейстеризации крахмала и недостаточного набухания белковых в-в, связанных с качеством клейковины муки. Однако технологич. ущущения также могут быть причиной крошливости. Приведены советы по предупреждению выпечки хлеба с крошливым мякишем. И. Матвеева

79340. Оценка качества пшеницы и муки по эластично-вязким свойствам теста и регулирование этих свойств. Николаев Б. А., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 5, 22—24

Обсуждаются возможности использования определения эластично-упругих и пластично-вязких свойств теста измерением малых деформаций сдвига в приборах с плоско-параллельным зазором для теоретич. обоснования технологич. оценки качества зерна и муки и регулирования механич. свойств структуры теста. А. Е.

79341. Кондитерские изделия и глюкоза. Такахаши (Takahashi Teizo), Нихон ногай какаку жайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1958, 32, № 1, A9—A15 (японск.)

Обзор. Библ. 41 назв. А. П.

79342. Жиры для производства бисквита. Антокельская М. Я., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 6, 9—12

В произ-ве сахарного и затяжного бисквита рекомендуют применять кондитерский жир на основе хлопкового масла с т. пл. 36—37° и твердостью (по Каминскому) 400—500 г/см. Непригодны жиры с т. пл. 32—34° вследствие выделения их из готовых изделий. Сахарный и затяжной бисквит с жиром на основе хлопкового масла имеет лучшее качество, чем с гидрогенизированным жиром той же т-ры плавления. Качество бисквита с жиром на основе хлопкового масла значительно выше, чем качество бисквита с кондитерским жиром на основе арахисового масла, так как последний имеет слишком большую твердость и меньшую пластичность. Твердость жира — обязательный критерий для оценки жира для произ-ва бисквита. С понижением т-ры плавления жира улуч-

шается диспергирование его и распределение между частицами муки, что повышает пластичность теста. Распределение жира в виде мелких шариков не способствует пластификации теста. Из резюме автора.

79343. Технология поточно-механизированного процесса приготовления теста для мучных кондитерских изделий. Токарев Л. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 13, 53—70

Разработан технологич. режим приготовления теста непрерывным способом для печенья сахарного и затяжного и пряников. Внедрение поточно-непрерывного замеса сахарного теста обеспечило стабильность режима и высокое качество изделий, а также улучшило санитарно-гигиенич. условия произ-ва.

Из резюме автора
79344. Жирное сахарное овсяное печенье. Волл (Butterscotch oatmeal cookies, Voll Henry F.), Biscuit and Cracker Baker, 1958, 47, № 5, 46 (англ.)

Овсяное печенье обладает хорошим вкусом, привлекательным внешним видом и выдерживает длительное хранение. Производство его простее. Рецепт зависит от водопоглощительной способности овсяной муки. Ее регулируют изменением кол-ва муки или яиц. Рецепт (в кг): овсяной муки 45,4, сахара коричневого 40,8, масла и маргарина 14,5, яиц 10,9, ореха pekan 6,8, ванили 227 г. Взбивают вместе сахар, масло и маргарин; добавляют яйца, смешивают с мукой и ванилью, а затем добавляют очищ. орехи. Массу перемешивают до однородной консистенции, формируют на машине со струнной резкой и выпекают в ленточной печи при средней т-ре до золотисто-коричневого цвета. В. Данилевская

79345. Теплофизические основы процесса выпечки печенья. Истоминна М. М., Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 13, 71—92

Изучен механизм тепло- и массообмена в процессе выпечки печенья. В первом периоде процесса выпечки, характеризующемся интенсивным прогревом и значительным температурным градиентом, происходит испарение и удаление влаги из поверхностных слоев. Часть влаги, в основном в виде пара, под влиянием термовлагопроводности мигрирует в центральные слои и конденсируется, интенсифицируя их прогрев. Во втором периоде происходит углубление поверхности испарения капиллярной влаги. Движущей силой перемещения влаги из зоны испарения является градиент избыточного давления пара. Во втором периоде удаляется капиллярная влага. По достижении зоной испарения центральных слоев наступает третий период — период сушки при падающей скорости влагоотдачи, при котором остатки капиллярной влаги из центральных слоев перемещаются к поверхностным. Одновременно с удалением капиллярной влаги из поверхностных слоев удаляется адсорбционно связанная влага. В этом периоде в основном удаляется связанная влага по схеме углубления поверхности испарения. Процесс выпечки является комбинированным процессом, при котором последовательно протекает вначале выпечка (первый и второй периоды), а затем сушка (третий период). Из резюме автора

79346. Фигурные шприцы для машины полуавтомата. Фробен (Figurenspritzen mit einer halbautomatischen Maschine. Froben Heinz), Brot und Gebäck, 1958, 12, № 4, 80—85 (нем.)

Приводится схема и описание машины для формовки мелкоштучных сдобных изделий (напр., печенья из пшеничного теста), формовка которых производится путем выдавливания («отсаживания») теста вручную из матерчатого мешочка с металлич. наконечником. Производительность машины до 300 кг/час при обслуживании машины двумя неквалифицированными рабочими, из которых один подает листы для выпрес-

ования на них кусочков теста определенной, припаянной шпирцем формы.

Н. Смолина
79347. Производство сахарных вафель. Харкин (Practical hints on sugar wafer production. Harkin William T.), Biscuit and Cracker Baker, 1958, 47, № 4, 37—40 (англ.)

Рассмотрены условия выпечки вафельных листов, причины получения отходов и брака и пути их устранения. Отходы и брак получаются от прилипания вафель при выпечке к формам, от коробления вафель из-за недостаточного подогрева форм, от условий приготовления теста, от его pH и консистенции, работы насоса для подачи теста к формам и условий выкладки вафельных листов. Рекомендуют перед началом выпечки очищать формы жесткими, но не металлич. щетками, а при большом загрязнении мыть горячей водой с моющими средствами и смазывать чистым растительным или животным жиром раз в смену. Степень нагрева форм проверяют пробной выпечкой. Неправильная работа насоса способствует получению вафельных листов неодинаковой толщины, снижает производительность на 15% и увеличивает отходы на 200%. Нормальная консистенция теста достигается правильно сбалансированной рецептурой и должной длительностью взбивания. Примерная рецептура вафель и технология приготовления: муки 25 кг, воды 38,6 л, желтков 0,454 кг, цельного сухого молока 0,908 кг, лецитина 56 г, соды 142 г, бикарбоната аммония 56 г, шортенинга 199 г, соли 56 г, сахарной пудры 230 г, жидкой яичной краски 170 г, ванильной эссенции 14 г. В месилку загружают воду, желтки, яичную краску, эссенцию, соль, сахар, соду, бикарбонат аммония и перемешивают ~ 5 мин. до растворения, добавляют муку, сухое молоко, снова перемешивают ~ 5 мин. К полученной болтушке добавляют шортенинг с растворенным в нем лецитином и взбивают до получения однородного теста. Перед поступлением теста в насос его пропускают через сито. Тесто готовят по мере надобности.

В. Данилевская
79348. Технологический режим выпечки вафельных листов. Кнопкова Л. Д., Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 13, 93—109

Установлено, что т-ре вафельной формы (ВФ) в процессе выпечки соответствует определенная т-ра вафельного листа (ВЛ) в конце выпечки. Влажность ВЛ в конце выпечки зависит от т-ры ВФ в процессе выпечки. Разрыхление ВЛ в процессе выпечки в основном происходит за счет образующегося пара. ВЛ следует выпекать при т-ре ВФ 170° в течение ~ 2 мин. При этих условиях влажность ВЛ ~ 2%, цвет, хрупкость и вкус нормальные. В первую половину выпечки подвод тепла должен быть максим., во вторую затрату тепла следует уменьшить во избежание обугливания. Коробление ВЛ в 1-ю мин. после выпечки вызывается значительным градиентом влажности между поверхностями листа в конце выпечки и процесса десорбции влаги после выпечки ВЛ необходимо выпекать при двустороннем обогреве ВФ, для лучшего отделения листов от ВФ, сокращения длительности выпечки, получения ровных ВЛ сразу после выпечки. Длительность выпечки ВЛ зависит от их толщины и не зависит от длины и ширины. Библ. 29 назв.

Из резюме автора
79349. Шоколадно-карамельные изделия в тубиках. Лион (How to make moulded chocolate caramel roll. Leon Simon I.), Candy Ind., 1957, 109, № 11, 13—14, 16 (англ.)

Описано произ-во нового вида изделий — отливных в шоколад карамельных дисков. Молочный оттепленный шоколад разливают в металлич. формы с небольшими углублениями, затем опрокидывают, основная масса шоколада выливается из форм,

формы с приставшей к стенкам тонкой пленкой шоколада охлаждают 3—4 мин. и в них заливают карамельный наполнитель с т-рой 40—43°. Карамельные корпуса покрывают сверху шоколадом, охлаждают и изделия выбивают из формы. Глазированные диски автоматически завертываются по 8—9 штук. Приведены рецептуры карамельных наполнителей (шоколадного, помадного) и способы изготовления. Примерная рецептура шоколадного карамельного наполнителя (в кг): сахара 22,7, кукурузной патоки 18,1, инвертного сахара 4,5, мягкого кокосового масла (78%) 2,3, соли 113 г, расплавленного горького шоколада 4,5, стерилизованного молока 18, сухой сладкой сыворотки 2,7, масла 1,4, лецитина 85 г, ванильной эссенции 57 г. Смешивают в котле с мешалкой молоко и сыворотку. К смеси добавляют патоку, соль, кокосовое масло и лецитин. Доводят смесь до кипения. Добавляют инвертный сахар и сливочное масло. Уваривают до 115,5°, охлаждают ~ 20 мин. и добавляют ванильную эссенцию.

В. Никифорова
79350. Поточные карамельные линии с углом поворота карамельного жгута в 90°. Коваленко В. А., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 6, 26—28. Описаны поточные линии, установленные на ВНИИЩОК кондитерской ф-ке. Особенность линии — промежуточные столы особой конструкции, на которых происходит изгиб карамельного жгута под углом 90° между цугциматом и штамп-машинной (или режущей машинной). Разработан и внедрен способ поточного изготовления карамели на одном инверте. Инвертный сироп готовят на чистом сахаре и молочной к-те с нейтр-цией содой; содержание редуцирующих в-в 70—75%. Карамельный сироп готовят на инверте с увариванием до содержания 87% сухих в-в и ~ 16% редуцирующих в-в. Иногда карамельный сироп готовят кислотным способом, вводя к-ту непосредственно в диссудор. Во избежание нарастания инверта вводят Na-лактат. Карамельная масса уваривается при давлении пара 6 атм и вакууме 680—720 мм рт. ст. и содержит влаги 1,5—2% и редуцирующих в-в 21—22%. Массу охлаждают на охлаждающей машине до 90—95° при толщине слоя 3 мм и ширине ленты 300—350 мм. Длительность пребывания карамельной массы на охлаждающих барабанах и охлаждающей ленте 25—30 сек. Для лучшего охлаждения используется вентилятор «Сирокко» № 3. На двухтарусных охлаждающих транспортерах для окончательного охлаждения карамель находится в зоне охлаждения ~ 4 мин. и при выходе с них имеет т-ру 45—48°. При работе на инверте достигнута выработка карамели на штамп-машине до 4 и на линейной до 5,5—6 т в смену. Г. Н.

79351. Физико-химические исследования натурального масла-какао и нового жира для шоколада. Антокольская М. Я., Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 13, 110—136

Изучены фракционный состав и физ.-хим. свойства натурального масла-какао (МК) и нового жира для шоколада (НЖ), полученного по способу, разработанному ВНИИ. Установлено незначительное различие в глицеридном составе МК и НЖ, что характеризует высокую пищевую ценность последнего. Дифференциально-термич. методом в сочетании с микроструктурным анализом установлено некоторое различие физ.-хим. свойств МК и НЖ, не обнаруживаемое методами аналитич. химии. Предполагают, что МК представляет собой твердый р-р триглицеридов и поэтому, с физ.-хим. точки зрения, ведет себя, как индивидуальное в-во. НЖ является механич. смесью триглицеридов, близкой по свойствам к МК. Последнее подобно индивидуальным триглицеридам обладает полиморфизмом и может существовать в 4 различных полиморфных фазах в зависимости от т-ры. Жирное

соединение шоколада на МК обусловлено полиморфными превращениями МК в твердом шоколаде, следствием перехода метастабильных фаз в стабильные с распадом твердого р-ра или нарушением гомогенности. Темперирование шоколадных масс стимулирует возможно более полный переход масла-какао в стабильную фазу. НЖ не проявляет полиморфных свойств и шоколад на НЖ и обезжиренном порошке-какао не седеет, поэтому не требуется темперирования таких масс. Структурно-механич. свойства НЖ весьма близки к свойствам МК. Шоколад с необходимыми структурно-механич. свойствами получается при полной замене МК полученным НЖ.

Из резюме автора

79352. Конширование шоколада. I. II. Вейногет (Conchieren van chocolade. I, II. Wijnoogst H. C. J.), Consudel, 1957, 14, № 6, 248, 250; № 7, 304—305 (гол.)

79353. Поточная линия производства шоколадных масс. Ермакова Т. П., Шкловская А. Е., Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 13, 137—148

Описана поточная линия, созданная на ф-ке «Красный Октябрь». Производственные испытания линии в течение года показали значительные преимущества поточного способа приготовления шоколадной массы.

Г. Н.

79354. Определение вязкости расплавленного шоколада. Стейнер (Measurement of the viscosity of melted chocolate. Steiner E. H.), Rev. internat. chocolat, 1957, 12, № 10, 417—422, (англ.); 423—430 (нем.)

Приводятся данные определения пластич. вязкости в бингамовского предела текучести различных образцов шоколадной глазури (текучей, полутекучей и густой). Определения производились в различных странах различными ротационными вискозиметрами следующих систем: 1. Bayer (Германия), 2. Drape (Голландия и Швейцария), 3. Emila (Дания), 4. Ferranti (Англия), 5. Rotovisko (Германия). Подготовка образцов была одинаковой. Образцы расплавляли на водяной бане, нагревали до 43°, определения проводили при 37,8°. Сравнительные измерения показали, что различные приборы дают одинаковую пластич. вязкость и очень близкие величины предела текучести.

Т. Ермакова

79355. Разработка способа формирования корпусов помадных конфет в жестких формах. Сергеева З. М., Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитерск. пром-сти, 1958, вып. 13, 168—184

Установлено, что прилипание помады зависит от вида материала формы и колеблется от 10,1 до 101,4 г/см². Менее всего помада прилипает к луженой жести и резине на основе натурального каучука. Прилипание уменьшается с понижением т-ры выстойки и минимально при 7°. Применение подпыла (крахмал, сахарная пудра) и смазок (растительного и сливочного масла) значительно снижает прилипание помады, наиболее эффективен подпыл. При охлаждении помады с 65,7 до 12° до 10—20° величина усадки колеблется от 0,9 до 1,3%. Для формирования помады наиболее пригодны формы из резины. Разработана схема агрегата для поточного формирования помадных корпусов. Длительность охлаждения резиновых форм зависит от т-ры охлаждающего воздуха: при снижении т-ры воздуха до ≤ 5° скорость охлаждения резко возрастает. С точки зрения обеспечения необходимых условий кристаллизации помадных масс т-ра 0°—5° является оптимальной для охлаждения форм. Увеличение скорости окружающего воздуха стимулирует процесс охлаждения форм. Т-ра воздуха при выстаивании корпусов имеет решающее значение для выборки их из форм. Для интенсифика-

ции процесса выстаивания корпусов необходимо охлаждать формы при 0°—10°. Помадные корпуса с влажностью ≤ 11,5% и содержанием ≤ 6% редуцирующих в-в охлаждать при 5—10° в течение 10—15 мин. до 20—30°. Корпуса с влажностью > 11,5% и содержанием редуцирующих в-в > 6% охлаждать при 0°—5° в течение 20 мин. до 15—20°. Формование в резиновых формах не ухудшает внешнего вида помадных корпусов и не способствует развитию очагов грубой кристаллизации. Стойкость помадных корпусов при хранении зависит от влажности корпусов, содержания в них редуцирующих в-в и рецептуры. Корпуса, сформованные в резиновых формах, имеют более слабую корочку, чем отлитые в крахмал, поэтому стойкость их при хранении обеспечивается лишь при более низких показателях влажности и содержания редуцирующих в-в. Для предотвращения выделения сиропа на поверхности корпусов при хранении необходимо, чтобы влажность их была ≤ 10%, а содержание редуцирующих в-в ≤ 6%. Стойкость глазированных конфет при хранении достигается при влажности их ≤ 12% и содержании редуцирующих в-в ≤ 8%.

Из резюме автора

79356. Микроскопическое исследование влияния процесса обжаривания на внутреннюю структуру ядер орехов. Рыбакова Ю. С., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 6, 12—14

Исследована внутренняя структура арахиса, кешью и миндаля до и после обжаривания. Срезы толщиной 5—10 м получали на замораживающем микротоме без предварительной фиксации, во избежание вымывания жира. Для большей контрастности на объект наносили каплю насыщ. р-ра йода в глицерине. Для микрофотографирования применили Mikrophot — D⁹ RQWG. Установили, что клетки арахиса, миндаля и кешью не одинаковы по форме и размерам. Клетки орехов до обжаривания резко очерчены, в процессе обжаривания граница между клетками разрушается, что особенно характерно для арахиса, имеющего более крупные клетки с более толстыми клеточными оболочками. При вальцевания разрыв сцепления между отдельными составляющими ядра протекает значительно труднее в ядре сырого ореха, чем обжаренного. Наибольший размер частиц имеют ядра арахиса, меньший — ядра миндаля и наименьший — ядра кешью.

Г. Новоселова

79357. Перспективы развития плодовоовощной консервной промышленности в южных районах Украины. Сиваченко И. Ю., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 7, 38—39

79358. Органические кислоты цитрусовых плодов. Вольф (Über die organischen Säuren von Citrusfrüchten. Wolf Johannes), Fruchtsaft-Ind., 1958, 3, № 3, 93—97 (нем.)

Методом хроматографии изучен состав органич. к-т лимонов, апельсинов, грейпфрута и мандаринов. Показано, что во всех плодах преобладает лимонная к-та: 91,75% от общего кол-ва к-т в лимонах и 65,62% в апельсинах. Содержание яблочной к-ты составляет 16,17% в апельсинах и 2,14% в грейпфрутах. Кроме того, в цитрусовых плодах обнаружены хинная к-та и другие неидентифицированные к-ты. Т. Сабурова

79359. Изучение летучих ароматических и вкусовых веществ земляники методом хроматографии на силикагеле и на бумаге. Винтер, Вильхальм, Хиндер, Паллюм, Зундт (Chromatography on columns and paper in the study of the volatile fruit flavour of strawberries. Winter M., Willhalm B., Hinder M., Palluy E., Sundt E.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1958, 49, № 5, 250—255 (англ.)

Изучены ароматич. летучие в-ва двух сортов садовой земляники: Мадам Мутон и Сюприн де Гальд.

Плоды предварительно измельчали в атмосфере N_2 , летучие в-ва отгоняли с паром в вакууме при $\leq 30^\circ$, переводили в более стойкие не летучие соединения и последовательно хроматографировали на силикагеле и на бумаге. Ароматич. в-ва земляники в относительно больших кол-вах содержат к-ты уксусную, *n*-масляную, изомасляную, *n*-валериановую, *n*-капроновую. Впервые обнаружены в малых кол-вах муравьиная и пропионовая к-ты, а также две неидентифицированные к-ты. Из карбоновых соединений найдены в относительно большом кол-ве ацетальдегид, ацетон, 2-пропилакролен. В виде следов обнаружены диацетил, капроальдегид и два неидентифицированных соединения. Диацетил обнаружен в свежих ягодах сорта Сюрприз де Галля. В ягодах сорта Мадам Муте диацетил появляется в начале брожения. Органолептика оценка показала, что наилучший аромат ягод получается при содержании 2—4 мг/кг капроальдегида. Содержание α -2-пропилакролена зависит от содержания O_2 в окружающей атмосфере в момент измельчения ягод.

Т. Сабурова

79360. Продуктивность и технологическая ценность 10 сортов малины в начальный период плодоношения плантации. Вертиловский, Русек, Витушинский, Харлампович, Вальчак (Wartość produkcyjna i technologiczna 10 odmian malin w początkowym okresie owocowania plantacji. Wierszyński J., Rusek Z., Wituszyński Z., Charłampowicz Z., Walczak H.), Roczn. nauk rolniczych, 1957, A77, № 1, 131—159 (польск.; рез. русск., англ.)

79361. Переработка плодов и ягод. Франчук Е. П., Потапов А. П., Сад и огород, 1958, № 7, 41—43 На примере колхоза имени Ленина, Кирсановского р-на, Тамбовской области показана рентабельность организации в колхозе переработки нетоварной продукции сада. Необходимо обеспечить колхозы гидравлич. прессами с корзиной емк. 5—250 кг, дробилками из неокисляющегося материала производительностью 200—300 кг/час, насосами для перекачивания соков и вин, машинами для резки плодов, котлами чугунными эмалированными или двутельными лужеными на 100—200 л.

Г. Н.

79362. Потемнение в процессе переработки плодов, содержащих аскорбиновую кислоту и аминокислоты. Камада, Сакураи (Kamada Hidemoto, Sakurai Yosito), Носан како гидзюцу кэнкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, 4, № 6, 216—218 (японск.)

79363. Потемнение плодов, содержащих фурфуроловую кислоту и аминокислоты. Камада, Сакураи (Kamada Hidemoto, Sakurai Yosito), Носан како гидзюцу кэнкюкайси, J. Utiliz. Agric. Prod., 1957, 4, № 6, 219—221 (японск.)

79364. Пригодность плодов гибридов рода Malus (Ernst Bosch × Malus niedzwetzkyana) для переработки. Муравский, Вилох (Die Eignung der Früchte von Malus-Arthbastarden (Ernst Bosch × Malus niedzwetzkyana) für die Obstverwertung. Murawski H., Wieloch E.), Flüssiges Obst, 1958, 25, № 3, 8—12 (нем.)

Описаны гибридные плоды яблок и опыты по применению их для изготовления сока, вина, мармелада и компота. Аналитич. данные и результаты органолептической оценки полученных продуктов выявили ряд гибридов вполне пригодных для переработки. Отмечается целесообразность посадки этих гибридов как в х-вах, так и для озеленения дорог и улиц, поскольку эти гибриды не требуют такого тщательного ухода как плодовые деревья столовых сортов.

В. Грязнов

79365. Определение степени зрелости зеленого горошка текстурометром. Николайсен (Das Tex-

turemeter als Hilfsmittel zur Vorbestimmung und Feststellung der Pflückreife grüner Gemüseerbsen. Nicolaisen Nicolai), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1958, 43, № 12, 242—250 (нем.)

Показано, что текстурометр является достаточно надежным и удобным прибором для определения технич. зрелости зеленого горошка. Отмечено, что величина показаний прибора зависит от сорта горошка и значительно различается для сортов сахарного и лущильного гороха. Найдено, что при помощи текстурометра можно за несколько дней достаточно точно определить заранее срок созревания горошка.

Т. Сабурова

79366. Физиологические заболевания плодов при их хранении. Николайсен (Erkennen und Verhüten von Lagerschäden. Nicolaisen Nicolai), Dtsch. Gartenbauwirtsch., 1958, 6, № 5, 94—95 (нем.)

Указывается, что на холодильное хранение следует складывать груши немедленно после снятия с дерева. Показано, что груши лучше, чем яблоки выдерживают хранение при $-1, -2^\circ$, но быстрее перезревают при повышении окружающей т-ры. Рассматриваются виды физиологич. повреждений плодов (внутреннее побурение, загар и др.). Дано описание внешних признаков заболеваний.

Т. Сабурова

79367. Расфасовка свежих пищевых продуктов для лучшего их сохранения. Гау (Lebensmittelfrischhaltepackungen vom Rohstoff bis zum verkaufsfertigen Produkt. Gau Lieselotte), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1958, 43, № 9, 179 (нем.)

Рассматриваются свойства некоторых синтетич. упаковочных материалов (полиэтилен, поливинилхлорид, полипропилен), применяемых для расфасовки свежих плодов и овощей, и обсуждается возможность удлинения срока хранения сырья в указанных условиях. В течение 6 месяцев хранения при 0° в картонных ящиках без прокладки из полиэтилена яблоки теряли в весе 5,7%, кол-во сморщенных составляло 53%. В таких же условиях, но с полиэтиленовой прокладкой потери составили 0,4—0,6%, сморщенные яблоки отсутствовали. Полиэтиленовая прокладка защищает яблоки от поражения загаром.

Т. Сабурова

79368. Предварительная упаковка свежих плодов и овощей. Холл (Pre-packaging fresh fruits and vegetables. Hall E. G.), Food Preserv. Quart., 1957, 11, № 4, 58—63 (англ.)

Описано развитие применения предварительной упаковки свежих плодов и овощей в США, являющееся важным достижением в торговле. Свежие плоды и овощи рассматриваются как организмы, требующие особой заботы и надлежащих условий хранения во избежание порчи. В качестве упаковочных материалов применяют целлофан, политен (полиэтилен) и ацетилцеллюлозу; применение других пленок, как напр. гидрохлорида каучука (плиофильма), этилцеллюлозы и поливинилхлорида ограничено; приводятся данные, характеризующие толщину и газопроницаемость различных пленок. Отмечается важное значение вентиляции, связи между потерей воды плодами и овощами и вентиляцией, а также необходимость охлаждения, так как сроки хранения значительно удлиняются при применении пониженных т-р.

В. Грязнов

79369. Естественная убыль картофеля при его хранении. Снелль (Verdunstungsverluste bei der Kartoffelknolle. Snell K.), Kartoffelbau, 1956, 7, № 11, 231—232 (нем.)

Изучена зависимость естественной убыли картофеля от его сорта, величины клубней, их морфологии и физиологич. особенностей; сравнивается величина потерь при хранении и транспортировании картофеля. Показано, что потеря в весе не зависит от толщины и строения кожицы и от размера клубней, но зависит

от сорта картофеля. Отмечено, что при хранении наибольшие потери дают верхние и наименьшие потери — нижние слои картофеля. Кол-во влаги, поглощаемое картофелем при его хранении в увлажненном состоянии (под дождем), невелико. Поглощаемая влага быстро испаряется при помещении картофеля в нормальные условия хранения.

Т. Сабурова
79370. Холодильное хранение плодов, овощей и орехов. Пенцер (Refrigerated preservation of fruit, vegetables and nuts. Pentzer W. T.), Refrig. Engng, 1958, 66, № 2, 90—92 (англ.)

Сообщение о результатах обследования розничной торговой сети в отношении оборудования холодильными витринами, прилавками и хранилищами. Приведены некоторые данные о размерах холодильного хранения плодов и овощей в розничной торговой сети в США и краткие сведения о применяемом оборудовании для хранения и перевозок. Обсуждены возможные перспективы дальнейшего развития холодильного хранения свежих плодов и овощей при 2—3° в атмосфере, содержащей 3% O₂ вместо 20%, и 5% CO₂, и возможные улучшения упаковки с применением полиэтилена, новых пластиков и других новых видов упаковочных материалов.

В. Грживо
79371. Перспективы обычного замораживания и замораживания предварительно обезвоженных пищевых продуктов для их сохранения. Копли (The outlook for freezing and dehydrofreezing in food preservation. Copley M. J.), Refrig. Engng, 1958, 66, № 2, 48—51, 76, 78—79 (англ.)

Способ консервирования пищевых продуктов замораживанием рассмотрен с точки зрения экономики, техники и качества получаемых продуктов. Приведен расчет стоимости тары, хранения и перевозки для зеленого горошка (в расчете на 45,4 кг сырья), замороженного с предварительным подсушиванием, замороженного обычным способом и консервированного. Общие затраты в первом случае в 2 раза меньше, чем во втором и почти в 2,4 раза меньше, чем в третьем. Замораживание частично обезвоженных продуктов соединяет в себе все положительные качества сушки и замораживания и лишено недостатков, которые присущи этим методам в отдельности. Для плодов и овощей наилучшие результаты получаются при высушивании до снижения веса на 50%, причем требуется практически равномерная степень обезвоживания отдельных частей продукта и не допускается пересушивание. Приведены требования к технологич. процессу и оборудованию. Некоторые виды замороженных с предварительным подсушиванием плодов и овощей вырабатывают уже в течение нескольких лет в США.

В. Грживо
79372. О порче яблок сорта Аббонданца при холодильном хранении. Пома Треккани (Sul «Disfacimento da bassa temperatura» riscontrato nelle mele cv. Abbondanza conservate in frigorifero. Treccani Cesarina Roma), Frutticoltura, 1956, 18, № 4, 349—356 (итал.)

Описаны признаки порчи яблок Аббонданца при холодильном хранении. Яблоки Аббонданца без видимых признаков порчи содержали (в %) к-т в пересчете на яблочную 0,221 (к весу сухого в-ва), редуцирующих сахаров в пересчете на глюкозу 7,38 (к весу сырого в-ва), сахарозы 2,87 (к весу сырого в-ва), растворимых сахаров в пересчете на глюкозу 10,4 (к весу сырого в-ва). Яблоки в начальной стадии порчи, внешне нормальные, имеют мякоть цвета светлого кофе с молоком, причем изменяется цвет 1/2-3/4 площади разреза яблока между кожицей и сердцевинкой, кожица и примыкающий к ней слой мякоти толщиной 1—3 мм не меняют цвета, кожица не отделяется от пульпы. В начальной стадии пораже-

ния яблоки содержали (в %) к-т 0,144, редуцирующих сахаров 6,42, сахарозы 3,13, растворимых сахаров 9,72. Яблоки, сильно пораженные порчей, имели полностью потемневшую мякоть (сердцевина не темнеет) и содержали (в %) к-т 0,06, редуцирующих сахаров 5,68, сахарозы 3,41, растворимых сахаров 9,27. Г. Новоселова
79373. Замораживание плодов и овощей в домашних условиях (Home freezing of fruits and vegetables. Home and Garden Bull. U. S. Dept Agric., 1957, № 10, 48 pp., ill.) (англ.)

Общие указания по предварительной подготовке различных видов плодов и овощей к замораживанию в натуральном виде или с добавлением сиропа или сахара. Приведены таблицы кол-ва отходов при подготовке сырья и выходов готовой продукции. Даны описание и фотоснимки наиболее подходящих видов жесткой и эластичной тары и способов упаковки сырья, подготовленного к замораживанию. Рекомендуется замораживание и хранение продуктов производить при t-ре не выше -18° и избегать перегрузки холодильника с тем, чтобы процесс замораживания продолжался ≤ 24 час. В случае временного подъема t-ры в холодильнике рекомендуется применять сухой лед.

Т. Сабурова
79374. Плиточные морозильные аппараты Sabroe на консервном заводе в Свендборге. Йёргенсен (Sabroe plate freezers in Svendborg konserverfabrik. Jørgensen I. Asboe), Sabroe News, 1957, № 47, 6—9 (англ.)

Описан новый, усовершенствованный плиточный морозильный аппарат, применяемый для произ-ва замороженной листовой капусты в мелкой упаковке на консервном з-де в Свендборге (Дания). Приведены краткие указания и данные о применении в аппарате холодильном оборудовании и о механизме для пресования. Продолжительность замораживания 2 часа для коробок высотой 45 мм. В аппарате помещается 160 подносов на 20 коробок каждый. Производительность аппарата при замораживании листовой капусты (при емкости коробок по 375 г) составляет 500 кг/час, а при замораживании зеленого горошка (емкость коробки 250 г) ~ 350 кг/час. Установка 2 аппаратов обеспечивает выпуск 1000 кг капусты в час и занимает площадь 10 м².

В. Грживо
79375. Сушка яблок, абрикосов и слив на паровых конвейерных сушилках. Шеламова А. С., Кап З. А., Консервы и овощесуш. пром-сть, 1958, № 7, 20—24

Разработаны режимы сушки яблок, абрикосов и слив на сушилках ПКС-20. Яблоки, нарезанные кружками, перед сушкой сульфитировали в течение 1—2 мин. в р-ре, содержащем 0,15% SO₂. Для придания прозрачности мелкие абрикосы перед сульфитацией бланшировали паром 2 мин. при 95—98°, крупные 3—4 мин., что ускорило сушку на 17—20%. Бланширование слив перед сушкой в кипящей воде или в кипящем 0,1%-ном р-ре NaOH с последующим промыванием в воде ускоряет сушку на ~ 6 час. На овощесушильных з-дах, расположенных в районах развитого садоводства, паровые конвейерные сушилки до начала сушки овощей целесообразно использовать для сушки плодов.

Г. Н.
79376. Производство чернослива. Рюфф (Méthode de conditionnement du pruneau à la Société agricole de Lafon-Bourran (L.-et-G.). Ruffe A.), Lot-et-Garonne agric. «Cahiers», 1958, 12, № 57, 1392 (франц.)
Рекомендуется следующая технология произ-ва чернослива: калиброванные сливы подвяливают на лотках на солнце; досушивают в сушилках при 70° до влажности 25—30%, вторично сортируют; расфасовывают в пакеты в горячем состоянии; вторично помещают в сушилку для пастеризации, доводя t-ру черно-

слива до 80°; обертывают пакеты алюминиевой фольгой.

Т. Сабурова

79377. Технология производства чернослива в Ажине. Вильпинг (Le grigneau d'Agen. Technologie de production. Villepigue A.), Génie rural, 1958, 51, № 2, 49—56 (франц.)

Описание технологии сушки чернослива и конструкции сушилок, наиболее распространенных в юго-западных районах Франции, производящих чернослив.

Т. Сабурова

79378. Сушка хурмы в поле токов высокой частоты.

Буачидзе С. И., Сад и огород, 1958, № 7, 61—62. Установлено, что уд. расход электроэнергии при ВЧ-сушке плодов зависит от градиента электр. поля в плодах, воздушного зазора между плодами и электродами, коэф. полезного действия контура, кол-ва плодов хурмы и т-ры плодов. С увеличением градиента напряженности поля в агрегате уд. расход энергии уменьшается. При частоте 1000—3000 кГц и т-ре 60° градиент напряженности электр. поля в хурме достигает 0,08 кВ/см. Допустимо повышение т-ры до 65° и градиента напряженности до 0,085 кВ/см. Это сократит срок сушки до 25—26 час. Крупные плоды следует резать на 2 ч. Для сушки 1 т хурмы до 30%-вой влажности требуется 1800 кВт-ч. Суточная производительность ВЧ-генератора на 50 кВт 1,35 т свежей хурмы. Для сушки хурмы пригодны высококачественные коконосушильные установки. Качество хурмы ВЧ-сушки гораздо выше, чем при конвективной и солнечной.

Г. Н.

79379. Физико-химические изменения винограда при солнечной сушке. Нацвин А. В., Консерв. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 7, 24—27

Установлено, что потери сахаров при сушке винограда зависят от способа обработки винограда перед сушкой и условий сушки и составляют 6—12,6%. При сушке винограда кишмиш белый потери были меньшими при обработке 80° и р-ром щелочи. При обработке р-ром щелочи с последующим промыванием в воде виноград терял сахара на 2,23% больше, чем без промывания. В последнем случае срок сушки на солнце сокращается, выход увеличивается, товарные и вкусовые качества сушеного винограда улучшаются. На поверхности изюма из винограда щелочь нейтрализуется к-тами, выступающими из ягод. Для обработки без промывания перед сушкой рекомендуют 0,2—0,3%-ный р-р щелочи. Большая часть потерь в процессе сушки происходит за счет расходования сахара на питание микрофлоры и термохимич. процессы, в окуренном винограде в основном на последние. Интенсивность дыхания значительно выше при сушке на солнце, чем в тени. Обработка щелочью интенсифицирует испарение влаги и концентрирование сахаров. Быстрое испарение влаги и повышение концентрации сахаров тормозят развитие микрофлоры на поверхности ягод. Наиболее интенсивно снижается влажность в первые дни сушки, до потери 50% влаги. Обработка щелочью ускоряет уменьшение веса и объема ягод. В условиях Узбекистана ускорение сушки имеет большое значение. Необходимо заканчивать сушку винограда до наступления резкого понижения ночных т-р воздуха.

Г. Новоселова

79380. Молочнокислые бактерии и дрожжи в процессе посола маслин. Кантарелли (Fermenti lattici e lieviti nella fermentazione delle olive in salamoia. Cantarelli Corrado), Ind. conserve, 1958, 33, № 2, 106—116 (итал.; реф. франц., англ., нем.)

Из рассола выделены *Lactobacillus plantarum*, *Debaryomyces nicotianae* и *Candida parapsilopsis*. Установлено, что первые нуждаются в рибофлавине, никотиновой к-те, пантотеновой к-те, биотине, аминокислотах. Дрожжи нуждаются только в биотине (*Debaryo-*

myces) или биотине и тиамине (*Candida*), используют большие кол-ва лактата и могут размножаться на аминокислотах как единственным источником С. Приведены практич. рекомендации по технологии посола маслин.

Из резюме автора

79381. Применение тендерометра для определения степени зрелости и консервирования горошка. Андреотти (Il tenderometro nel controllo della maturazione e lavorazione dei piselli per conserve. Andreotti Rodolfo), Ind. conserve, 1958, 33, № 2, 119—122 (итал.; реф. франц., англ., нем.)

Обзор. Библ. 14 назв.

79382. Исследование некоторых сортов кабачков, используемых в промышленности. Шмуйлензон М. И., Перекислов Л. Н., Консерв. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 7, 32—33

Опытами, проведенными на ростовском з-де «Смута», установлено, что новые сорта кабачков Кульдинские и Масличные не превосходят районированный сорт Грибовские и дальнейшее культивирование их в сырьевой зоне з-да нецелесообразно. Из резюме автора

79383. Новый вид консервов Салат доńskiej. Шмуйлензон М. И., Консерв. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 7, 13—14

Описана технология произ-ва консервов, содержащих нарезанные томаты, лук, перец болгарский, растительное масло и уксус и мало отличающихся от салата из свежих овощей. Томаты зеленые, бурые и молочной стадии зрелости режут на кружки толщиной 5—10 мм, лук на кружки 3—5 мм, плоды перца болгарского любой стадии зрелости или перца толстоственного сладкого в биологич. стадии зрелости после удаления плодоножки и семенника бланшируют 2—3 мин. паром или 3—4 мин. в кипящей воде, немедленно охлаждают и режут на кусочки шириной ≤ 20 мм. Нарезанные овощи, пересыпая солью, смешивают в ванне из нержавеющей стали с ложным дном, имеющим отверстия диам. 7—8 мм. Соотношение компонентов (в %): томатов 64,9, перца 18,8, лука 14,2, соли 2,1. Через 10—12 мин. (после стекания жидкости) овощи перемешивают, перегружают в другую ванну, еще раз перемешивают и выгружают в противни с ложным дном. В стеклянные банки (№ 83-1) помещают половину лаврового листа, 3—4 зерна черного горького перца, 30 г прокаленного подсолнечного масла, 460 г овощей и 20 г 6%-ного уксуса или 1,5 г 80%-ной уксусной к-ты. Уксусную к-ту разбавляют рассолом, образующимся при посоле овощей (915 г рассола на 85 г 80%-ной уксусной к-ты). Консервы в банках № 83-1 стерилизуют в течение 17 мин. при 100° и противодавлении 1,5 атм.

Г. Новоселова

79384. Питательная ценность консервов. Бэри (Valeur alimentaire des conserves. Brun Pierre), Rev. conserve France et Union franç., 1958, 13, № 2, 83—88 (франц.)

Обсуждается вопрос разработки технологич. режимов, обеспечивающих наиболее полное сохранение витаминов в различных консервах. Приведены таблицы содержания витаминов А и D в рыбных консервах и аскорбиновой к-ты, каротина, витаминов В, В₂, РР и пантотеновой к-ты в плодовоовощных и грибных консервах.

Т. Сабурова

79385. Поражение консервированных фиников плесневым грибом *Mauginiella Scaetiae* Cav. Ансельм Боллакис (Sur une pourriture des dattes de conservation provoquée par *Mauginiella Scaetiae* Cav. Anselme C., Baltzakis N.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1957, С8, № 2, 153—164 (франц.)

Изучена возможность защиты расфасованных фиников от поражения *Mauginiella Scaetiae* Cav. Носителем плесени является плодоножка, от которой фини-

ки в декоративных целях не отделяются при укладке в коробку. Показано, что споры *Mauginiella Scaetiae* Sav. обладают высокой термоустойчивостью, выдерживая в сухом состоянии нагревание в автоклаве при 110–120° в течение 20 мин. С практич. точки зрения является затруднительным применять нагревание при > 120°. Найдено, что погружение грозди на 15–20 мин. в 95%-ный спирт полностью убивает споры *Mauginiella Scaetiae* Sav. и является практически возможным способом борьбы с плесневением. Т. Сабурова

79386. Машина для чистки перца и томатов. Рабинер Н. Я., Моисеев А. М., Консерв. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 7, 15–16

Описана конструкция машины, состоящей из периодически вращающегося в горизонтальной плоскости стола с 16 конич. гнездами для плодов, 16 держателей, 2 станций для чистки со сменными грубыми ножами, 2 станций для выдувания семян сжатым воздухом (вод. давл. 1,5–2 атм), 2 дисковых ножей для срезания плодоножек и копира для подъема и опускания держателей. Производительность машины 120 плодов в 1 мин., расход воздуха 20–30 м³/час. Г. Н.

79387. Машина для выемки косточек из абрикосов и слив системы Шахбазяна. Иванов В. К., Фишман Г. М., Шахбазян З. М., Консерв. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 2, 4–7

Машина представляет собой станок карусельного типа, в котором радиально от центра расположены держатели плодов, представляющие собой чашечки полусферич. формы, куда укладываются плоды. В вертикальной плоскости над каждой чашечкой расположены держатели, которыми положенные в чашечку плоды поддерживаются в фиксированном положении. Вся эта система вращается как вокруг центрального вала, так и вокруг собственной оси. Такое движение необходимо для подрезания плода ножом, закрепленным на внутренней стороне кожуха машины стационарно. Нож разделяет плод на две половинки, причем в одной из долек остается косточка. Половина с косточкой поступает к отсекателю, косточка выбрасывается в приемный бункер, а очищ. от косточек плоды собираются в другом приемнике. Машина очищает до 2315 кг абрикосов в смену. Установлено также, что 44% очищ. плодов пригодны для произ-ва компота, а остальные для произ-ва джема. А. Цыбульский

79388. Культура технических сортов вишен. Маурер (Die Kultur der Sauerkirsche für die Verwertungsindustrie. Maurer K. J.), Flüssiges Obst, 1958, 25, № 4, 6–9 (нем.)

Дана краткая характеристика сортов вишен, наиболее пригодных для произ-ва сока: Шаттенморель, Чернокорка, Марацка, Хейман Рубин и др.

Т. Сабурова

79389. Производство соков из дикорастущих ягод на предприятиях Белоруссии. Петрик К. Г., Консерв. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 7, 3–5

79390. Производство фруктовых и ягодных соков с мякотью в Чехословакии. Изотов А. К., Консерв. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 7, 8–10

Описана технология произ-ва соков с мякотью (сладких фруктов) на сыродельном з-де «Прибина» (г. Пшибыслав). З-д выпускает до 5 млн. бутылок соков яблочного, абрикосового, персикового, черносмородинового, сливового, рябинового, апельсинового, лимонного, малинового, земляничного, ананасного, вишневого, томатного, а также из красного сладкого перца, корневого сельдерея и лука порея (в качестве приправ для первых и вторых блюд). Плоды или овощи измельчают до 30–60 м дезинтегратором «Микронор», смешивают с сахарным сиропом, подвергают деаэрации и после розлива стерилизуют. Приведены схемы поточной линии для произ-ва соков с мякотью, дезин-

тегратора «Микронор» и деаэратора. Производительность дезинтегратора 3000 кг/час томатов (выход сока 92%), 2000 кг/час яблок (выход сока 75%), 1200 кг/час моркови и сельдерея (выход сока 60%). Соки с мякотью по составу ближе к плодам, чем соки, полученные прессованием.

Г. Новоселова
79391. Прессово-экстракционный метод получения вишневого сока. Флауменбаум Б. Л., Глаз И. С., Консерв. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 7, 5–8

Разработан метод вычисления основных параметров процесса прессово-экстракционного способа, включающего обработку водой на холоду выжимок после 1-го прессования, вторичное прессование, уваривание разб. сока до первоначального содержания сухих в-в и смешивание его с соком 1-го прессования. Применение способа увеличивает выход сока на 10–12%. Выведены ф-лы для вычисления соотношения между водой и выжимками, кратность разбавления сока 2-го прессования, ожидаемый общий выход сока и других параметров. Г. Н.

79392. Улучшение качества консервированного апельсинового сока. Лал, Сиддаппа, Бхаттия (Improvement of quality of preserved coorg orange juice. Lal Girdhari, Siddappa G. S., Bhatia B. S.), Indian J. Hort., 1957, 14, № 2, 123–128 (англ.)

Сок апельсинов сорта Курт подвергали различным способам обработки перед розливом в бутылки, затем пастеризовали в течение 25 мин. при 79,4° и хранили при 24–30° и 37° в течение различных сроков, определяя органолептич. качества, физ. показатели, кислотность и содержание аскорбиновой к-ты (I). Результаты исследований показали, что добавление небольшого кол-ва SO₂ не улучшает качества консервированного сока и лишь способствует лучшему сохранению I. Добавление небольшого кол-ва специй (1,1 г/кг) и ~ 5% сахара значительно улучшает вкус и запах апельсинового сока; после хранения в течение 18 месяцев такой сок содержит еще ~ 5 мг% I, а после 4 месяцев хранения 19–23 мг%. Смесь специй содержала равные кол-ва тонкоизмельченных корицы, черного перца, тмина, кардамона, имбиря и гвоздики. Значительное улучшение качества апельсинового сока достигается купажированием его с ананасным соком в соотношении 3:1 и добавлением к смеси 2–3% сахара. Купажированный сок содержит ~ 10 мг% I, даже по истечении почти 2,5 лет хранения при 24–30°.

В. Грживо

79393. Стабилизация плодовых соков. Кнорр (Maßnahmen zur Stabilisierung von Fruchtsäften. Knorr Fritz), Riechstoffe und Aromen, 1958, 8, № 2, 47–49 (нем.)

Краткий обзор мероприятий, способствующих повышению устойчивости соков при хранении и предупреждению нежелательных изменений качества. Рассматривается применение ферментных препаратов для разрушения пектиновых в-в и улучшения процесса фильтрования. Для повышения стойкости соков применяют пастеризацию, фильтрование через обесцвечивающие фильтры, холодильное хранение соков и насыщение их CO₂. Наличие тяжелых металлов в соках и действие на них фиолетовых и УФ-лучей могут вызывать окислительные процессы, изменение цвета и снижение питательной ценности соков. Для «холодной стерилизации» соков применяют радиоактивное излучение кобальта (для обработки яблочного сока 5 000 000 ф. э. р.). Описан метод консервирования соков замораживанием с последующим хранением при –15° и способ обработки соков ионами для удаления азотистых соединений и минер. в-в в целях устранения ображизваемости соков. Обращается внимание

на вопрос произ-ва сгущенных соков, включая суперконцентраты и безводн. сушеные продукты.

В. Гржиwo

79394. Поточный способ производства желе. Понтинг, Саншук, Брекке (Continuous jelly manufacture. Ponting J. D., Sanshuck D. W., Brekke J. E.), Food Technol., 1958, 12, № 5, 252—254 (англ.)

Описаны лабор. и полупроизводственные опыты по поточному произ-ву желе из концентратов плодовых соков. В процессе произ-ва происходит смешивание регулируемых потоков сахарного сиропа, р-ра пектина и концентрата плодового сока, причем только сироп нагревается до высокой т-ры. При добавлении холодного р-ра пектина и концентрата сока т-ра понижается до 77°. При разливе в тару желе подогревают до 82°. Исключено ухудшение цвета и вкусовых свойств концентрата. Рецепт: земляничного желе: 35,55 кг сиропа плотностью 77° Брикса (содержащего 3,54 кг инвертного сахара), 5,31 кг концентрата сока плотностью 41,9° Брикса (содержащего 0,05 кг 100-кратного концентрата летучих в-в сока и 0,05 кг лимонной к-ты) и 4,54 кг 4%-ного водн. р-ра пектина. Г. Новоселов

79395. Антоциановые красящие вещества в пищевых продуктах. Харпер (Anthocyanin pigments in foods. Harper K. A.), Food Preserv. Quart., 1957, 17, № 4, 68—72 (англ.)

Обзор работ, посвященных выяснению влияния различных факторов и процессов на устойчивость антоцианов в пищевых продуктах: рассматривается влияние гидролиза, добавления аскорбиновой к-ты, присутствия солей металлов, сахаров, ферментов, некоторых стабилизирующих в-в (танины, пектиновые в-ва, многие колл. в-ва) и влияние света. Описана роль антоцианов в процессе коррозии консервных банок из белой жести. Отмечается недостаточная изученность химии антоцианов и их поведения при консервировании пищевых продуктов. Во избежание нежелательных изменений внешнего вида пищевых продуктов, содержащих антоцианы, рекомендуются следующие практич. мероприятия: 1) необходимо избегать соприкосновения продукта с металлами (исключая нержавеющую сталь) в процессе произ-ва; 2) максимально сократить продолжительность тепловой обработки продукта, предпочитая обработку при более высокой т-ре в течение короткого времени с последующим быстрым охлаждением; 3) удалять кислород из продукта и верхнего незаполненного пространства тары. Библ. 20 назв. В. Гржиwo

79396. Исследования в области производства жареного картофеля, проведенные в Западной районной научно-исследовательской лаборатории. Тредуэй (Research at the eastern regional research laboratory related to the chip industry. Treadway R. H.), Potato Chipper, 1958, 17, № 8, 66, 68, 70 (англ.)

Интенсивность потемнения ломтиков картофеля при их обжаривании связана с содержанием глюкозы в клубнях. Для понижения содержания глюкозы изучена возможность повышения т-ры хранения картофеля за счет его обработки в-вами, задерживающими прорастание клубней. Картофель, обработанный метил-нафталинацетатом, хорошо хранится при 20° в течение 2—3 месяцев. При дальнейшем хранении в картофеле уменьшается содержание крахмала, падая в пересчете на сухие в-ва с 72 до 47%, и увеличивается содержание сахарозы, возрастая с 6 до 20% (на сухое в-во). Содержание редуцирующих сахаров в картофеле не меняется. Применяют обработку картофеля другими в-вами. Возможно задерживать прорастание картофеля посредством радиоактивного облучения. При 13° прорастание клубней замедляется, а при 20° (18—12% CO₂) ускоряется. В р-ции потемнения при

обжарке картофеля участвуют сахара, аминокислоты и фосфаты картофеля.

Т. Сабурова

79397. Консервирование шампиньонов. Кляцкий И. М., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 7, 10—11

Разработана технология консервирования шампиньонов. Для изготовления маринованных шампиньонов грибы диам. 1,5—2 см моют в холодной воде (≤ 10 мин.), бланшируют в течение 3—5 мин. в 3%-ном р-ре NaCl с добавлением 0,1% лимонной к-ты. Соотношение кол-ва р-ра NaCl и грибов 3:1. Рассол используют многократно. Бланширование заканчивают после оседания грибов на дно котла. Затем грибы охлаждают в проточной воде и расфасовывают в банки емк. 350 г и в стаканы и заливают прокипяченной и профильтрованной маринадной заливкой при ≥ 60°. На 75—70 ч. грибов 25—30 ч. заливки, содержащей (в кг на 100 кг грибов) соли 4, сахарного песка 5, уксусной к-ты 80%-ной 1,4, лимонной к-ты 0,1, воды 89,5. На дно банок укладывают на 100 кг грибов с заливкой по 0,01 кг перца душистого, гвоздики и корицы и 0,02 кг лаврового листа. После закатки стерилизуют по режиму (20—15—20)/90° и выдерживают 12 сут. на складе. Произ-во консервов. Натуральные шампиньоны отличаются только режимом бланширования и стерилизации и рецептурой заливки: бланширование 5—7 мин. в воде, содержащей 4% соли и 0,3% лимонной к-ты, заливка горячим рассолом того же состава, стерилизация в автоклавах при 117° в банках емк. 350 г в течение 30 мин., в стаканах 25 мин. Натуральные консервированные шампиньоны содержат (в %) сухих в-в 11,8, растворимых экстрактивных в-в 8,0, белковых в-в 4,08, сахаров 1,3, к-т 0,11, соли 1,4, ж-корбиновой к-ты 14,8 мг%. Г. Новоселов

79398. По поводу химического состава грибных консервов, изготовленных из соленых лисичек. Бöttcher (Analytische Betrachtungen über die Zusammensetzung von Pilzkonserven, die aus Salzpilzflehen hergestellt werden. Böttcher Werner), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1958, 43, № 12, 240—242 (нем.)

Органолептическая оценка и хим. анализ образцов грибных консервов, изготовленных из свежих и соленых лисичек, содержащих 12—20% соли, показали, что консервы из соленых грибов значительно хуже по вкусу, имеют худшую окраску и консистенцию. Аромат слабо выражен или отсутствует. В УФ-свете консервы из соленых грибов не дают люминесценции. Максим. содержание белковых в-в в исследуемых образцах консервов из свежих грибов 2,39% и из соленых только 1,82%. Наличие или отсутствие люминесценции, содержание белковых в-в и органолептич. данные могут служить надежными показателями для оценки сырья, из которого изготовлены консервы.

Т. Сабурова

79399. Результаты научных исследований в молочной промышленности Швейцарии за последние четыре года. Риттер (Neuere Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung der Milchwirtschaft in der Schweiz in den letzten vier Jahren. Ritter Paul), Schweiz. Milchzeitung. Wiss. Beilage, 1957, № 43, 337—344; Schweiz. Zbl.-Milchwirtschaft, 1956, 45, № 51, 4 (нем.)

Обзор. Библ. 70 назв.

79400. Результаты исследования методов получения молока в четырех районах Англии и Уэльса. Лич, Эгделл, Хескин, Томас (Methods of milk production: some results of a survey in four areas of England and Wales. Leech F. B., Egde J. W., Heskin P., Thomas S. B.), J. Agric. Sci., 1955, 46, № 1, 78—89 (англ.)

79401. Доклады на XVII курсах для руководителей предприятий 1957 г. общегерманских учебных и научных учреждений молочной промышленности.— (Referate des XVII. Betriebsleiterkurses 1957 an der Bundes-Lehr- und Versuchsanstalt für Milchwirtschaft.—), Milchwiss. Ber., 1957, 7, № 4, 215—398 (нем.)

См. рефераты 79402, 79414, 79422, 79425, 79431, 79461, 79463, 79466.

79402. Результаты новых исследований в области молока как сырья. Цейлингер (Neuere Forschungsergebnisse über den Rohstoff Milch. Zeilinger Anton), Milchwiss. Ber., 1957, 7, № 4, 268—279. Diskuss., 279—281 (нем.)

О влиянии кормов, способов доения и обработки молока на его качество. См. также предыдущий реферат.

А. П.

79403. Нормирование расхода сырья в молочной промышленности. Феоктистов А. М., Тр. Всес. н.-и. ин-т молоч. пром-сти, 1957, вып. 18, 41—53

Для определения норм расхода сырья на единицу готового продукта выявлены кол-ва сырья, переходящего в чистый вес продукта, в отходы основного производства и технически неизбежные потери.

Из резюме автора

79404. Молоко как идеальный продукт питания. Далай (Milk—nature's ideal food. Dalal Sam H.), Indian Dairyman, 1957, 9, № 9, 326—328, 330—333 (англ.)

Характеристика качеств. и колич. состава молока с указанием его калорийности и питательной ценности. Приведены сравнительные данные состава женского, коровьего, буйволиного и козьего молока. Дана таблица для расчета дневной потребности в молоке различных возрастных групп с учетом 4%-ного содержания в нем жира, белков, Са, Fe, витамина А и D, рибофлавина, тиамина, никотиновой и аскорбиновой к-т.

А. Годель

79405. Об оптических свойствах молока и их физическом обосновании. Лагони, Мертен (Ein Beitrag zur Kenntnis der optischen Eigenschaften von Milch und ihren physikalischen Grundlagen. Lagoni H., Merten D.), Kieler milchwirtsch. Forschungsber., 1956, 8, № 3, 293—304 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

79406. Исследования состава молока. II. Корреляция между различными составными частями молока. Де-Влесхаувер, Ван-Пейвелде, Хендрикс (Onderzoekingen betreffende de samenstelling van melk. II. Correlaties tussen verschillende melkconstituenten. De Vleeschauwer A., Van Puyvelde A., Hendrickx H.), Meded. Landbouwhogeschool en Opzoekingsstat. staat Gent, 1957, 22, № 1, 211—224 (флам.; рез. англ., франц., нем.)

В течение 1 года изучен состав 541 образца сборного сырого молока и соотношение между жиром, белком, лактозой, общим сухим в-вом и обезжиренным сухим в-вом. Установлено, что максим. коэф. корреляции между содержанием жира и сухого в-ва составляет 0,85; коэф. корреляции между лактозой, с одной стороны, и содержанием жира и белка, с другой стороны, отрицательный. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 62662.

Е. Жданова

79407. Изучение колебаний содержания жира в сборном молоке. Эдуарде (A study of the variation in the fat content of herd bulk milks. Edwards R. A.), J. Soc. Dairy Technol., 1956, 9, № 2, 63—68 (англ.)

79408. О естественно содержащейся и добавленной в молоко меди. Менгер (Van nature in melk aanwezig koper en toegevoegd koper. Menger Ir.

J. W.), Zuivel, 1956, 62, № 26, 528—533; Landbouwkund. tijdschr., 1957, 69, № 1, 111—116 (гол.)

Обзор исследований о содержании меди в молоке и ее влиянии на сроки хранения молока и молочных продуктов. Отмечено, что естественное содержание меди в молоке (20—40 γ/кг) колеблется в зависимости от периода лактации, корма, породы коров и не влияет на сроки хранения молочных продуктов.

Е. Барбаниягра

79409. Изменения в гигиенической обработке молока за последние 20 лет. Эйбел (Changes in milk sanitation in the past twenty years. Abele C. A.), J. Milk and Food Technol., 1957, 20, № 9, 261—264 (англ.)

Обсуждение изменений в гигиенич. обработке и контроле качества молока за последние годы в связи с улучшением содержания скота, модернизацией методов доения и транспортирования молока, а также с увеличением объема пастеризованного молока.

А. Годель

79410. Современные способы производства стерилизованного молока.— (Procédés modernes de préparation du lait stérilisé.—), Technicien lait, 1957, 9, № 122, 35—38, 40—43, 45—49 (франц.)

Изложены 3 метода произ-ва стерилизованного молока: стерилизация в автоклавах прерывным методом в бутылках или банках при сильном встряхивании; в аппаратах по типу непрерывного метода с нагреванием паром под давлением; и в стерилизаторах непрерывного действия, в том числе мгновенная стерилизация в камере, путем теплообмена насыщ. пара и мелкораспыленного молока (т-ра молока 15°). Приведены фотоснимки и схемы стерилизаторов.

Н. Брио

79411. Автоматика пастеризационных установок (для молока) и условия ее бесперебойной работы. Вайнберг А., Молочн. пром-сть, 1958, № 1, 14—19

79412. Общепромышленные приборы для автоматизации пластинчатых пастеризаторов. Вайнберг А., Молочн. пром-сть, 1958, № 6, 4—10

Описание и принцип действия термометров манометрич. типа и термометров электр. сопротивления в комплекте с электронными автоматич. мостами, предназначенных для непрерывного контроля и регулирования т-ры нагревания и охлаждения молока в потоке.

А. П.

79413. Способ витаминизации молока и его контроль. Бек (Durchführung und Überwachung der Milchvitaminierung. Beck), Dtsch. Molkerei-Ztg., 1956, 77, № 37, 1243—1244 (нем.)

79414. Влияние антибиотиков на молоко и молочные продукты. Кунчер (Beeinflussung von Milch und Milchprodukten durch Antibiotika. Kuntscher Herbert), Milchwiss. Ber., 1957, 7, № 4, 328—339. Diskuss., 340—344 (нем.)

Обзор. Библ. 22 назв. См. также 79401.

А. П.

79415. Холод в молочной промышленности. Тевено, Анке (La chaîne du froid en laiterie. Thevenot R., Anquez M.), Technicien lait, 1957, 9, № 122, 51—54, 56—57 (франц.)

Рассмотрено значение охлаждения на каждом этапе произ-ва молочных продуктов, начиная от получения молока в х-ве, кончая снабжением потребителя, и способы охлаждения, применяемые при получении молока, после его пастеризации и при произ-ве масла и сыра.

Н. Брио

79416. Холод в молочной промышленности. Тьерсонье (Le froid dans l'industrie laitière. Tiersonnier B.), Rev. conserve France et Union franc., 1957, № 8, 61—66 (франц.)

Изложены методы, применяемые во Франции для охлаждения молока при его получении и пасте-

ризации, а также в маслодельной и сыродельной пром-сти.

Н. Брио

79417. О развитии микрофлоры при хранении молока в охлаждающих танках на фермах. I. Влияние длительности хранения, различной температуры и времени года. II. Влияние исходной микробиологической обсемененности молока. Март, Фрейжер (Bacteriology of milk held at farm bulk cooling tank temperatures. I. Effect of time and temperature during storage, farm source of milk and season of year. II. Effect of numbers of bacteria in the original milk. Marth E. H., Frazier W. C.), J. Milk and Food Technol., 1957, 20, № 3, 72—78, 79—83 (англ.)

I. Приведены результаты микробиологич. исследования сырого молока при 4-суточном хранении при 2, 3, 7 и при 3° с периодич. подогреванием до 8 или 10°. Периодич. подогревание применяли для имитации повышения т-ры от добавления парного молока к охлажденному при хранении в танках молока нескольких удоев. Установлено, что хранение при 2° через 3 дня вызывало лишь незначительное увеличение микрофлоры; хранение при остальных условиях вызывало увеличение микрофлоры у части образцов через 1 или 2 дня. На 3-й и 4-й день хранения заметно усиливается развитие психрофильной микрофлоры, причем при 3 и 8° она сильнее развивается летом, чем зимой.

II. При хранении в тех же условиях образцов сырого молока с исходной обсемененностью >50 000/мл нарастание микрофлоры было интенсивнее, чем в образцах с обсемененностью <50 000. Хранение молока с обсемененностью <200 000 при 2° показало, что в этих условиях молоко по качеству остается в пределах класса «А».

Г. Титов

79418. Окисленный вкус молока: причины, определение, исправление. Годед-и-Мур (La saveur oxydée du lait: causes, mesure, correction. Godey u Mur Antonio), Techn. lait., 1957, 13, № 231, 23—24 (франц.)

Окисленный вкус молока обнаруживается как в жире, так и в белке. Появление его связано с влиянием воздуха, присутствием металлов, особенно меди, зависит от содержания аскорбиновой к-ты (I) и перехода I в дегидроаскорбиновую. Аналитически можно установить появление окисленного вкуса по изменению поверхностного натяжения, по цветной р-ции с тиобарбитуровой к-той, по изменению окислительно-восстановительного потенциала при добавлении Cu^{2+} , определению I в необработанном молоке. Появление порока можно предотвратить повышением содержания I или полным удалением ее, добавлением легко окисляющихся в-в, применением высокой пастеризации, хранением молока без доступа света.

Н. Брио

79419. Металлический (салостый) привкус в молоке. Томе (Metalsmag (taellet smag) i mælk. Thome K. E.), Nord. mejeri-tidsskr., 1956, 22, № 9, 139—143 (датск.)

Рассмотрена природа и классификация металлич. привкуса молока (собственно металлич. и «солнечный»). Основной причиной металлич. привкуса является окисление ненасыщ. жирных к-т в фосфолипидах. Катализаторами окисления являются металлы: Cu — в наибольшей степени, Fe — в 10 раз слабее, Mn и Ni в незначительной степени; Al и высшие сорта нержавеющей стали не оказывают катализирующего действия. Собственно металлич. привкус молока зависит также от кормового рациона и особенностей отдельных животных. «Солнечный» привкус возникает вследствие образования в-в неприятного вкуса из метионина молочного белка. Р-ция происходит под воздействием света. «Солнечный» привкус сопровождается металлич. привкусом. Рассмотрено значение

пастеризации и гомогенизации молока и применения антиокислителей для предупреждения появления этих пороков.

Л. Кондратьев

79420. Запах и вкус 3-метилтиопропаналя. Паттон, Барнс (The odor and flavor of methional. Patton Stuart, Barnes Isabel J.), Food Res., 1958, 23, № 2, 221—223 (англ.)

Обсуждается вопрос о запахе и вкусе 3-метилтиопропаналя, находящегося в молоке и молочных продуктах. Констатируются противоречивые суждения различных авторов. На основании обзора существующих данных делается вывод о том, что это соединение обладает запахом.

С. Светиц

79421. Отгонка с водяным паром посторонних летучих примесей из молока. III. Периодическая отгонка и отыскание равновесных значений из данных, полученных этим методом. Скотт (The steam stripping of taints from liquids. III. Batch stripping with particular reference to equilibrium values from batch data. Scott J. K.), J. Dairy Res., 1955, 22, № 3, 302—310 (англ.)

Для отгонки водяным паром следов посторонних летучих в-в из жидкостей применен метод периодич. действия, при котором через жидкость в сосуде продувают пар до достижения соответствующей степени дезодорации, или метод кипячения жидкости. На основании эксперим. данных получены равновесные кривые для расчета отгонки диацетила и ацетона. Часть II см. РЖХим, 1956, 56690.

Б. Ханин

79422. Новые аналитические методы для исследований в молочной промышленности. Ягер (Neuere analytische Methoden in der milchwirtschaftlichen Forschung. Jager Herbert), Milchwiss. Ber., 1957, 7, № 4, 356—365 (нем.)

Обзор. Библ. 8 назв. См. также 79401.

А. П.

79423. Уточнение формулы для расчета содержания сухого остатка в обезжиренном молоке. Весселска Н., Молочн. пром-сть, 1957, № 1, 28—29

На основании средних данных хим. состава и физ. свойств молока предложена уточненная ф-ла для определения содержания сухого в-ва: $C = a/4 + Ж + 0,01$, где a — плотность обезжиренного молока в градусах лактоденсиметра, Ж — содержание жира в обезжиренном молоке.

А. П.

79424. Определение содержания общего сухого вещества молока. Рейнарт, Несбитт (Determination of total solids content of milk. Reinart A. Nesbitt J. M.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1957, 36, № 9, 42, 44 (англ.)

Приведены результаты сравнительных определений общего сухого в-ва молока весовым и расчетным методами по ф-ле Шарпа, Харта и Херрингтона (ШХХ) и двум ф-лам Ричмонда. Исследования проводились ежемесячно в течение 2 лет на молоке нескольких стад коров различных пород. Найдена значительная разница между данными, полученными весовым методом и расчетными. В стойловый период разница выше, чем в пастбищный, при этом в стойловый — положительная, в пастбищный — отрицательная. Более близкие результаты с весовым методом дает ф-ла ШХХ. Между результатами, полученными по разным ф-лам, разница небольшая.

Н. Брио

79425. К определению величины pH на молочных и сыроваренных заводах. Дювернуа (Ein Beitrag zur Bestimmung des pH-Wertes in der Molkerei- und Käseerei. Duvernoy E.), Milchwiss. Ber., 1957, № 4, 380—386 (нем.)

См. также 79401.

79426. Определение альгинатов, карбоксиметилцелюлозы и других загустителей в молочных продуктах и майонезах. Фуассен (Recherche des alginates, carboxyméthylcelluloses et autres épaississants

dans les dérivés du lait et les mayonnaises. Fouas-
sin A.), Rev. ferment. et inds aliment., 1957, 12,
№ 4, 169—172 (франц.)

Альгинаты (I) и карбоксиметилцеллюлозу (II) при-
меняют для придания большей плотности таким про-
дуктам, как шоколадное молоко, кремы, томатное
пюре, майонез и др. Определение присутствия I и II
в продуктах затрудняется благодаря их свойству ко-
агулировать одновременно с белками. Изложен метод
обнаружения и идентификации I и II в присутствии
казеина и других белков. К 10—20 г продукта добав-
ляют медленно 20—30 мл реактива Люффа-Шорля
(50 г лимонной к-ты, 25 г CuSO_4 и 388 г Na_2CO_3 кри-
сталлич. в 1 л воды) и 15 мл лед. уксусной к-ты.
Свернувшийся казеин отфильтровывают. I и II из
фильтрата выделяют осаждением уксусной к-той
и спиртом. Смесь центрифугируют, промывают спир-
том (при 50°) и эфиром. Осадок растворяют в 1—2 мл
60%-ной H_2SO_4 , добавляют 0,2 мл 2%-ного р-ра антро-
на в этилацетате. В присутствии I или II р-р окраши-
вается в зеленый цвет.

А. Годель
79427. Количественное определение аминокислот в
белках молока методом бумажной хроматографии.
Кугенев П., Медведова М., Молочн. пром-сть,
1957, № 8, 32—34

Подробное описание метода Бодэ в применении к
гидролизатам белков, выделенных из молока. А. П.

79428. Проба на фосфатазу в молоке и сливках,
подвергнутых высокотемпературной пастеризации.
Шольц (Untersuchungen über die Phosphatasereak-
tion in kurzzeiterhitzter Milch und Rahm. Scholz
Eva-Maria), Kieler milchwirtsch. Forschungsber.,
1956, 8, № 3, 233—262 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

79429. Техника определения количества микроорга-
низмов в молоке. Малман, Бройтман (A sur-
face plating technic for determining bacterial popu-
lation of milk. Mallmann Walter L., Broit-
man Selwyn A.), Amer. J. Public Health, 1956,
46, № 8, 1018—1020 (англ.)

12—15 мл экстракта триптон-глюкозового агара в
стандартных чашках Петри подсушивают в термо-
стате при 35° в течение 4 час. и слой агара разделяют
на 4 квадранта. Разведение молока 1:10 и 1:100 про-
изводят в буферном солевом водн. р-ре, содержащем
Тритон X-100 в конц-ии 1:20000. 0,1 мл каждого раз-
ведения наносят на отдельный квадрант. После ад-
сорбции капли агаром чашки с посевом выдерживают
в термостате при 35°. Подсчет колоний производят
через 36—48 час. Приведены результаты сравнитель-
ной проверки точности метода.

Л. Карунина
79430. Бактерии группы *Coli aerogenes* в молоке,
поступающем с ферм, и оценка метода определения
этих бактерий при 30°. Томас, Чарлтон, Гриф-
фитс, Мак-Клинтон, Друс (*Coli-aerogenes*
Bacteria in farm milk supplies and evaluation of the
coli-aerogenes test at 30°C. Thomas S. B., Char-
lton J. A., Griffiths E., McClintock Mary,
Druce R. G.), Dairy Inds, 1957, 22, № 3, 200—203
(англ.)

Исследования сырого молока, поступающего с фер-
мы через 24—48 час. после дойки, на бактерии груп-
пы *Coli aerogenes* в течение 4 лет показали, что при
немедленном охлаждении после дойки до 4—8° только
4,4% проб имели титр кишечной палочки (ТКП)
 $\leq 0,01$ мл. При сравнительном определении ТКП в
молоке через 10—12 час. после дойки ТКП $\leq 0,01$ мл
наблюдался при инкубации посева 5 дней при 30° в
41,3%, 2 дня при 37° в 24,1% и 2 дня при 44° в 8,3%
пробах молока. Миним. число проб с ТКП $\leq 0,01$ на-
блюдалось в марте, максим. в июле. При общей обсе-
мененности молока $< 20\,000$ бактерий в 1 мл, проб с
ТКП $\leq 0,01$ мл было 15%, а при $> 500\,000$ — 81%.

Рекомендуется т-ра инкубации посевов при определе-
нии ТКП в молоке 30°.

Г. Титов
79431. К диагностике маслянокислых бактерий.
Винклер (Zur Diagnostik der Buttersäurebazillen.
Winkler Siegfried), Milchwiss. Ber., 1957, 7,
№ 4, 345—354. Diskuss., 354—355 (нем.)

См. также 79401.
79432. Линия разлива молока в бутылки. — (La chaî-
ne de mise en bouteilles du lait.), Technicien lait,
1957, 9, № 122, 81—86 (франц.)

Описание полуавтоматич. и автоматич. бутылкомо-
ечных машин, разливочных машин, работающих по
принципу сифона и в условиях вакуума, укупорочных
машин разных типов и производительности. Указа-
ны преимущества и недостатки этих машин.

Н. Брио
79433. Упаковка молока и йогурта. — (L'emballage
perdu du lait et des yaourts.), Technicien lait, 1957,
9, № 122, 87, 89—91 (франц.)

Обсуждение преимуществ применения бумажной
упаковки для молока и йогурта при снабжении школ
и буфетов. Краткое описание способов произ-ва кар-
тонных упаковок Satona, Mono-lait и Tetra Pak.

Н. Брио
79434. Интенсификация технологического процесса
производства творога из пастеризованного молока.
Титов Г. А., Мазохина Н. А., Грацианский
В. Н., Тр. Всес. н.-и. ин-т молочн. пром-сти, 1957,
вып. 17, 31—41

Применение увеличенной дозы CaCl_2 (50 г на 100 л)
повышает на 3—4° Тернера кислотность молока, что
ускоряет нарастание кислотности до 60—65° Тернера,
т. е. готовность творожного сгустка к разрезке и даль-
нейшей обработке примерно на 1 час. 10 мин. Творог,
выработанный из молока с введением одноосновного
фосфорнокислого кальция, солевой смеси для сыра
или смеси типа ультрацид в кол-ве, эквивалентном
50 г CaCl_2 на 100 л молока, существенно не отлича-
ется по качеству от творога, выработанного с приме-
нением CaCl_2 . Кислая р-ция смеси ультрацид несколько
ускоряет образование сгустка и отделение сыворотки.
При подкислении молока молочной к-той до кисло-
тности 32—35° Тернера сгусток был готов к разрезке на
1,5 часа раньше, чем в контрольном опыте. При одно-
временном подкислении и внесении 50 г CaCl_2 на
100 л молока увеличивается кол-во сыворотки, отде-
ляемой за 1 час покоя после разрезки (в летнее вре-
мя до 60% и осеннее на 25%), а также повышается
до 7% выход творога. Рекомендуется сгусток влаж-
ностью 73—74% помещать в мешки и центрифугиро-
вать в фильтрующих центрифугах при окружной ско-
рости 23 м/сек.

По резюме авторов
79435. Полуавтомат для расфасовки творога и тво-
рожной массы. Милевич А., Молочн. пром-сть,
1958, № 2, 37—39

Описание устройства полуавтомата для расфасовки
творога и творожной массы по 250 г в парафинирован-
ные коробки производительностью 3000 кг в смену.
Приведены схемы полуавтомата, дозатора и устрой-
ства для закрывания коробочек крышками.

А. П.
79436. Консервирование молока. Сгущенное молоко.
Часть III. К проектированию молочноконсервных
заводов. Часть IV. Причины и меры предупреждения
распространенных пороков сгущенного молока.
Сринивасан (Canning of milk. Evaporated milk.
Part III. Considerations involved in launching a pro-
ject for canned milk manufacture. Part IV. Common
defects in evaporated milk packs: causes and reme-
dies. Srinivasan M. R.), Indian Dairyman, 1956,
8, № 11, 318—324; № 12, 349—350, 358 (англ.)

III. Рассмотрены вопросы: снабжение за-дов сырьем,
оборудование за-дов, выбор банок (материал, тип, раз-

мер), стандартизация процесса произ-ва сгущенного молока, его розлива и закатки банок, контроль качества сгущенного молока.

IV. Изложены пороки цвета, вкуса и консистенция сгущенного молока; приведены основные трудности, возникающие в процессе его произ-ва. Часть II см. РЖХим, 1958, 41433.

А. Прогорович
79437. Исследование вредного влияния высокой температуры на белки сгущенного молока. Карте (Untersuchungen zur Frage der Hitzeschädigung der Milchproteine in evaporierter Milch. Karte Helmut), Milchwissenschaft, 1956, 11, № 11, 420—427 (нем.)

При произ-ве сгущенного молока в результате предварительного нагревания, сгущения, гомогенизации и стерилизации происходит ступенчатая денатурация α -казеина, в то время как β - и γ -казеин остаются главным образом в нативном состоянии. Причиной свертывания в виде мелких хлопьев сгущенного молока после прибавления к-ты является денатурация α -казеина. Лишь 10—15% белков сыворотки сгущенного молока остаются в нативном состоянии. Предварительное нагревание и сгущение вызывают более значительную денатурацию белков молока, чем кратковременное кипячение. При стерилизации (15 мин. при 115°) сгущенного и гомогенизированного молока увеличиваются содержание α -аминого азота, белка, осаждаемого при центрифугировании, и конца-я водородных ионов. Исследованы изменения перваримости белков молока при предварительном нагревании, сгущении, гомогенизации и стерилизации.

В. Никонова
79438. Изменения качества сухого обезжиренного молока при хранении. Шиллер (Veränderungen in Magermilchpulver während der Lagerung. Schiller K.), Z. Tierernähr. und Futtermittelkunde, 1956, 11, № 5, 264—267 (нем.; реф. англ.)

Сухое обезжиренное молоко распылительной суши с различным содержанием влаги, расфасованное в жестяные банки, хранили 2 года при различной т-ре и относительной влажности воздуха. Установлено, что образцы с влажностью 3—5% мало изменились. Сухое молоко, содержащее 7,6% влаги и хранившееся при 28,5 и 37° и относительной влажности воздуха 70%, более или менее быстро портилось: ухудшился вкус, цвет и растворимость; снижались рН, содержание свободного аминного азота и растворимой лактозы; повышалось содержание лактозы, связанной с белком; наблюдалось поглощение O_2 и образование CO_2 . Главной причиной изменений является р-ция между свободными аминокислотами белка (преимущественно ϵ -аминогруппа лизина и конечные α -аминогруппы) и альдегидной группой лактозы. Оптимальные условия для этой р-ции и порчи продукта: рН 6, т-ра хранения 37°, относительная влажность воздуха 70%. М. Б.

79439. Применение распылительных сушилок в молочной промышленности. Пилегор-Хансен (The application of spray dryers in the dairy industry. Pilegaard Hansen J.), Indian and Eastern Engr, 1955, 117, № 5, 461—464 (англ.)

79440. Производство масла. — (La fabrication du beurre. —), Technicien lait, 1957, 9, № 122, 59—62, 64—65, 67—69, 71—73 (франц.)

Краткое описание современного процесса произ-ва масла во Франции и характеристика оборудования. Распространены сепараторы (С) Вестфалия, модель Samn 4006, позволяющая получить сливки жирностью > 70%; герметич. С «Фрау» производительностью до 10000 л/час; герметич. С Симон-Сейла, не разрушающий жировых шариков, и новая модель для обезжиривания пахты и сыворотки; герметич. С Альфа-Лаваль производительностью 2000 и 5000 л/час. Для сбивания масла применяют безвальцовые маслоизгото-

вители (М) Альборн из нержавеющей стали производительностью 3000 и 7000 кг/час, М Топ типа UOR емк. 600—10000 л (последняя модель фирмы Silkeborg в виде бочки); М Симон-Сейла в виде круглой или трехгранной биконич. бочки; металлич. М J. L. из нержавеющей стали в форме двойной гексагональной пирамиды и непрерывные М Контимаб Симон-Сейла и Вестфалия, тип BUB 800 и BUB 1500. Приведены фотоснимки оборудования.

А. Годель
79441. Факторы, влияющие на раздробление жировых шариков при сепарировании молока. Шипов В. А., Сб. студ. работ. Моск. технол. ин-т мясн. и молочн. пром-сти, 1958, 5, 38—40

Исследование зависимости раздробления жировых шариков от т-ры сепарирования и жирности сливок показало, что с повышением т-ры увеличивается содержание в сливках жировых шариков, которые будут потеряны с пахтой при произ-ве масла. С повышением жирности сливок уменьшается раздробление жировых шариков, что объясняется различной скоростью выхода сливок для различного положения сливочного вента. При сепарировании молока для произ-ва масла жирность сливок не следует уменьшать < 35—40%.

А. Прогорович
79442. Регулирование содержания влаги в высокожирных сливках. Горяев М., Сеитов З., Молочн. пром-сть, 1957, № 12, 14—15

Для получения высокожирных сливок постоянного состава, которые можно направлять в маслообразователь непосредственно из сепаратора, рекомендуется сепарировать сливки только жирностью 34%. При поступлении сливок с большим содержанием жира следует нормализовать их пахтой сразу после приема на основании определения содержания жира и веса. Составлена таблица нормализации сливок и упрощенная ф-ла расчета кол-ва пахты, необходимого для нормализации сливок.

А. Прогорович
79443. Нейтрализация сливок при производстве масла в Канаде. Мартен (Au Canada procédés de neutralisation de la crème en vue de la fabrication du beurre. Martin Andre), Technicien lait, 1957, 9, № 118, 14—15, 17—21 (франц.)

Контроль 188 образцов масла из нейтрализованных сливок на 96 маслodelьных з-дах показал, что в значительном кол-ве образцов плазма масла имела нормальную величину рН 6,8—7,2; в 87,22% случаев рН > 7,2 и в 30,31% случаев достигает 8,0. Описан способ нейтр-ции сливок и контроль процесса на всех стадиях, указаны возможные ошибки при нейтр-ции.

Н. Брно
79444. Применение искусственной закваски в производстве масла. Попель, Бронишевская (Zastosowanie zakwasu technicznego do wyrobu masla. Popiel Zofia, Broniszewska Mirosława), Prace Inst. przem. mleczarsk., 1958, 5, № 1, 57—80 (польск.; реф. русск., англ.)

Исследованы 3 вида искусств. закваски (состав в %): 1) молочная к-та 44, укусная к-та 1,32, муравьиная к-та 0,67, NaJ 1,05, NaCl 1,76, диацетил 0,13, вода 57,07; 2) молочная к-та 30, укусная к-та 4,00, муравьиная к-та 1,0, диацетил 0,1, вода 64,9; 3) молочная к-та 49,79, диацетил 0,2, вода 50. Закваску в масло вводили двумя путями: 1) под давлением непосредственно в масло, 2) промыванием масляного зерна водн. р-ром закваски. Масло хранили в холодильнике при т-ре — 10° в течение ~ 9 месяцев. Масло, приготовленное на искусств. закваске, было хорошего качества, сохранялось лучше кислотосливочного масла, изготовленного с биологич. сквашиванием сливок (качество масла с искусств. закваской по вкусу и запаху оценено на 2—4 балла выше обычного кислотосливочного масла). Вид закваски и способ ее введения не оказы-

вак существенного влияния на качество и сохранность масла.

По резюме авторов
79445. Образование масляного зерна и содержание жира в пахте. Мор, Мор (Butterkornbildung und Fettgehalt der Buttermilch. Mohr W., Mohr E.), Molk- und Käser-Ztg., 1957, 8, № 17, 543—546 (нем.)
Установлено, что содержание жира в пахте зависит от жирности сливок, охлаждения их после пастеризации, обработки во время сквашивания и созревания сливок, а также т-ры сбивания, размера зерна, наличия комочков жира в исходных сливках и их кислотности. Первой микроскопически наблюдаемой ступенью маслообразования (соединение жировых шариков в комочки) после охлаждения сливок является частичная кристаллизация жировых шариков при одновременном наличии достаточного кол-ва жидкого жира. Жировые шарики соединяются при помощи «мостиков» из жидкого жира, образуя комочки. Процесс сбивания масла происходит лучше при оптимальном соотношении между жидкой и твердой фракцией жира, а также при определенном соотношении свободного жира и плазмы при данной скорости движения жидкости в маслоизготовителе. Приведен пример процесса сбивания сливок с высокой и малой жирностью.

В. Фастова
79446. Предупреждение образования штаффа на масле. Паяла (Taistelun voin tahmeutta vastaan. Rajala Kauko K.), Karjantuote, 1956, 39, № 1, 9—10 (финск.)

79447. Улучшение консистенции летнего масла. Мор, Дракенфельс (Verfestigung der Konsistenz der Sommerbutter. Mohr Walter, Drachenfels H. J. von), Milchwissenschaft, 1956, 11, № 8, 267—272 (нем.)

79448. Обработка масла при различном давлении. Неттор, Курвалль (Elting av smør under redusert lufttrykk. Ystgaard Ole M., Korvald Torleif), Meieriposten, 1956, 45, № 31, 609—618 (норв.)
Приведены результаты опытов по обработке сливочного масла при атмосферном давлении и при 0,7 и 0,4 ат.

А. П.
79449. Концентраты масла для районов с жарким климатом. Кумс (Butter concentrate for hot climates. Coobs G. W.), Dairy Engng, 1956, 73, № 3, 69—70, 84 (англ.)

79450. О режиме работы на поточной линии производства масла. Осауленко С., Молочн. пром-сть, 1957, № 8, 18—21

Рекомендуется следующий режим работы: т-ра пастеризации 85—90°, окружная скорость мешалки барабана 8 м/сек, кислотность плазмы сливок до пастеризации ≤ 24 —25° Тернера, производительность сепаратора 250 кг/час, т-ра хладагента (рассола) 0—4°, т-ра масла на выходе из маслообразователя 13—15°, производительность маслообразователя 250—270 кг/час, постепенное охлаждение масла до 8°, т-ра хранения масла до отгрузки 4—6°.

А. Прогорович
79451. Влияние температуры хладагента на консистенцию масла, вырабатываемого поточным способом. Самсонов Н., Молочн. пром-сть, 1957, № 6, 7—11

На основании опыта работы маслодельных з-дов Новосибирского треста рекомендуется для улучшения консистенции масла увеличивать зону маслообразования в маслообразователе, для чего в нижнем цилиндре аппарата следует охлаждать высокожирные сливки до т-ры $\leq 20^\circ$, подавая достаточное кол-во хладагента (вода из фригатора т-рой 1—3° или рассол т-рой не ниже минус 3°).

А. Прогорович
79452. Оборудование высокой производительности для поточной выработки масла. Виноградов А., Молочн. пром-сть, 1958, № 7, 5—8

Описание производственного процесса и оборудования для поточных линий производительностью 400—450 кг/час и 800 кг/час. Приведены схемы устройства трехцилиндрового маслообразователя, трубчатого пастеризатора для сливок, ванны для высокожирных сливок, а также технологич. схемы поточных линий.

А. П.
79453. Определение экономической эффективности производства масла на поточных линиях. Орлова Л. А., Тр. Всес. н.-и. ин-т молочн. пром-сти, 1957, вып. 18, 91—97

Поточный способ произ-ва масла значительно снижает себестоимость произ-ва 1 т масла и затраты труда, дает возможность более эффективно использовать основные средства на действующих з-дах и уменьшить капитальные затраты на строительство новых з-дов. Использование новой техники произ-ва масла позволяет увеличивать мощность действующих з-дов без расширения их площадей.

Из резюме автора
79454. Макротом для приготовления гладких и ровных поверхностей масла и других материалов с аналогичной консистенцией. Классенс (A macrotoome for preparing smooth and flat surfaces in butter and materials of similar consistency. Claassen J. W.), Lab. Practice, 1957, 6, № 11, 653—656 (англ.)
Детальное описание макротомы, сконструированной для изучения поверхностных свойств масла. Макротом рассчитан для выравнивания поверхности куска масла весом ~ 250 г и для получения с него срезов при т-ре 10—15°.

А. Годель
79455. Исследования масла с разным значением pH. Мальм (Försök med olika pH i färsksmör. Malm Börje), Mejeritekn. medd., 1956, 17, № 4, 83—84, 86—88, 90, 92 (шведск.)

Для определения значения pH, способствующего повышению стойкости свежего масла к окислению на 2—3 недели, изготовлены 3 партии масла с pH 4,7; 5,2 и 6,6 с содержанием соли соответственно 1,0; 1,5 и 2,0%. Установлено, что при произ-ве соленого масла повышение pH до 5,2, вместо обычного 4,7, уменьшает окислительные процессы в масле и предотвращает образование порока сырный привкус. Данная рекомендация относится исключительно к свежему маслу, подлежащему непосредственной реализации, без закладки на длительное хранение.

Л. Кондратьева
79456. Искусственно подкрашенные продукты. Определение красителей n-аминоазобензола и диметил-n-аминоазобензола в масле и пищевых жирах. Польцелла (Sostanze alimentari artificialmente colorate. Riconoscimento e differenziazione del «giallo burro» e del «giallo somalia» nell'olio e nei grassi alimentari. Polzella Luigi), Boll. lab. chim. provinc., 1958, 9, № 1, 96—99 (итал.)

Описан метод, основанный на восстановлении n-аминоазобензола с образованием n-фенилендиамина и восстановлении диметил-n-аминоазобензола с образованием диметил-n-фенилендиамина с последующим окислением, при помощи FeCl₃ в присутствии H₂S, полученных диаминов. 20 мл масла или 20 г твердого жира (масла, маргарина), предварительно расплавленного и профильтрованного, растворяют в 40 мл эфира, к полученному р-ру добавляют при перемешивании 3 мл р-ра SnCl₂ (5 г SnCl₂ в 50 мл конц. HCl), отделяют и фильтруют водн. слой, добавляют к нему 1 каплю спирт. р-ра фенолфталеина и 20%-ного р-ра NaOH до изменения окраски. Хорошо взбалтывают, обрабатывают дважды по 10 мл хлороформа, объединяют вытяжки, фильтруют, упаривают на водяной бане до ~ 3 мл, количественно переносят в пробирку, добавляют 3 мл 0,5 н. HCl и 3—4 капли насыщ. водн. р-ра H₂S и, после встряхивания, 1 каплю 10%-ного р-ра FeCl₃. Фиолетовое окрашивание указывает на

присутствие в исследуемой пробе *n*-аминоазобензола, а синее — на присутствие диметил-*n*-аминоазобензола.

Г. Новоселова

79457. Пригодность молока для сыроварения при производстве сыра из пастеризованного молока. Шульц (Die Käseeritauglichkeit der Milch bei der Herstellung von Käse aus pasteurisierter Milch. Schulz M. E.), Kieler milchwirtsch. Forschungsber., 1956, 8, № 3, 287—292 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

79458. Швейцарский сыр из пастеризованного молока в осенний период года. Агабабян А. А., Тр. Ереванск. зоотехн.-вет. ин-та, 1957, вып. 21, 139—149

Пастеризация молока, предназначенного для сыроделия, с последующим добавлением чистых культур, CaCl_2 и желатин для восстановления его нормальной свертываемости, приближает технологич. свойства молока ко II группе сырого молока. Оптимальные дозы чистых культур для пастеризованного молока зоны деятельности Калининского з-да (Армения) в сумме составляют 0,5%, в том числе для мелких сыров 0,2%, для крупных — 0,3%, CaCl_2 25,1—30 г/100 кг молока. Добавление желатина в молоко сокращает технологич. процесс, способствуя обезживанию сырной массы, но не улучшает консистенцию сыра. Для сыров из пастеризованного молока рекомендуется изменить режим созревания: сократить срок пребывания в промежуточном подвале до 1—3 дней; повысить *t*-ру в бродильном подвале до 24—28° при относительной влажности воздуха 90—92%, сократить срок пребывания в теплом подвале до 18—30 дней. Пастеризация молока сокращает срок созревания швейцарского сыра на ~ 1—1,5 месяца, удлиняет сезон его производства на 2 месяца и повышает выход зрелого сыра на 3,4—4,25% (в среднем на 3,81%) в осенний период и на 2,61—3,4% (в среднем на 3,12%) в весенний период.

По резюме автора

79459. Теория фосфоамидазного действия сычужного фермента на казеин. Дьяченко П. Ф., Докл. ВАСХНИЛ, 1958, № 1, 38—42

При превращении казеина (I) в параказеин (II) во время сычужного свертывания молока не происходит глубоких хим. изменений молекулы I. Мол. вес II равен мол. весу исходного I. В II имеются дополнительные функциональные ионогенные группы: 1) шел. группы, вызывающие смещение изоэлектрич. точки II до pH 5 и 2) гидроксильные группы остатков фосфорной к-ты, обуславливающие повышенную чувствительность II к ионам Са. Химизм процесса сычужной ферментации I рассматривается как гидролиз фосфоамидных связей (O—P—N) молекулы I при превращении его в II.

Резюме автора

79460. К вопросу о структуре сычужного сгустка и консистенции сыра. 3-е сообщение. Исследование структурных изменений белковой основы при созревании сычужного сгустка и повышении его кислотности. Имхоф, Хостеттлер (Beiträge zur Struktur der Labgallerte und des Käseteiges. 3. Mitt. Untersuchungen über die bei der Reifung und Säuerung der Labgallerte sich am Proteingerüst vollziehenden strukturellen Veränderungen. Imhof K., Hostettler H.), Schweiz. Milchzeitung, 1956, 82, № 63; Wiss. Beil., 1956, № 37, 289—293 (нем.)

Структуру сычужного сгустка молока (СС) исследовали на сверхтонких (десятые доли микрона) срезах оптич. методами. СС представляет трехмерные, нитевидные образования сетчато-ячеистой структуры, состоящие из неравномерно расположенных частичек казеина (ЧК), с наличием больших промежуточных пространств (ПП) в казеиновой основе, заполненных молочным жиром и сывороткой. Пленкоподобные структуры, образовавшиеся при свертывании молока на поверхности, представляют плотную зону, состоя-

щую из тесно расположенных ЧК. Эти структуры являются почти полностью замкнутыми и имеют, в противоположность большим ПП внутри СС, только очень узкие поры. Синерезис, имеющий место при разрезании СС и отходе сыворотки, характеризуется уплотнением СС и уменьшением ПП. При этом не происходит еще значительного преобразования ЧК и по-прежнему структура легко распознается по отдельным круглым частицам. При повышении кислотности СС изменяется структура казеиновой основы. В результате, состоящем из отдельных, прилегающих друг к другу ЧК, круглые частицы теряют свою шарообразную форму и сливаются в недифференцированные, компактные нитечатые образования. Изменение структуры происходит в процессе нарастания кислотности и падения pH СС с 6 до 5. Приведено 13 микрофотографий срезов СС.

79461. Низин и его испытания в сыроварении. Фрöhlich (Nisin und seine Erprobung in der Käseherstellung. Fröhlich Monika), Milchwiss. Ber., 1957, 7, № 4, 366—376. Diskuss., 376—379 (нем.)

См. также 79401.

79462. Созревание сыра чеддер. Бейн (Curing of cheddar cheese. Bain J. W.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1956, 35, № 4, 42, 46 (англ.)

79463. Успехи и проблема производства термостойкого сыра. Альфонсус, Якс (Fortschritte und Probleme der Schnittkäseherzeugung. Alfonsus Herbert Jax Paul), Milchwiss. Ber., 1957, 7, № 4, 233—238. Diskuss. 255; 256—267 (нем.)

См. также 79401.

79464. IV-я оценка качества сыров в ПНР. Жеронский (IV Ogólnopolska Ocena Serów. Żeronowski Z.), Przegl. mleczarski, 1957, 5, № 11, 10—12 (польск.)

Результаты проведенной Ин-том и Центральным управлением молочной пром-сти оценки качества сыров, вырабатываемых в ПНР.

79465. Рассмотрение данных влажности сыра, полученных при оценке его качества Германским обществом экспертов. Кенниг (Auswertung der bei den DLG-Käseprüfungen ermittelten Kennzahlen für den Wassergehalt des Käses. König W.), Milchwissenschaft, 1956, 11, № 1, 23—25 (нем.)

79466. Проблема использования масла после производства твердого сыра. Вассерман (Das Buttermilchproblem der Hartkäseereien. Wassermann Otto), Milchwiss. Ber., 1957, 7, № 4, 305—327 (нем.)

Обзор. Библ. 21 назв. См. также 79401.

79467. Анализ качества чистых культур молочнокислых бактерий. Теплый (Rozbor jakosti čistých mlékařských kultur. Teplý Miloš), Průmysl potravin, 1957, 8, № 9, 465—470 (чешск.; рез. русск., англ.; нем.)

Изложены результаты качеств. контроля внутри заводскими и производственными лабораториями чистых культур молочнокислых бактерий марки «Лактофлора», вырабатываемых в Чехословакии. Изложены мероприятия по улучшению качества чистых культур.

Из резюме автора

79468. Быстрый метод дезинфекции фляг. Гибсон (A rapid method of sanitizing cans. Gibson D. L.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1957, 36, № 10, 36 (англ.)

Флягомоечные машины на молочных з-дах не дают достаточного гигиенич. эффекта. Для достижения пастеризованных продуктах отрицательной р-ции бактерий группы кишечной палочки требуется дополнительная обработка фляг перед заполнением р-ром хлорной извести. Описан аппарат для быстрого проведения этой операции, состоящий из бачка из нержавеющей стали емк. ~ 30 л, автоматич. крана, вращающегося р-р со скоростью до 40 л/мин чер-

трубу диам. 1,27 см, мотора мощностью 1/3 л. с. и парового котла.

А. Гodelь
79469. Автоматическая мойка оборудования молочных заводов. Смит (Practical points to consider in automation cleaning. Smith Gail), Amer. Milk Rev., 1957, 19, № 10, 48, 50, 52, 54, 144—145 (англ.)

Даны советы по выбору надлежащего типа установок для автоматич. мойки пастеризаторов и молокопроводов циркуляционным способом и для мойки танков и цистерн для молока методом опрыскивания. Указан способ монтажа установок, обеспечивающий продолжительную и бесперебойную работу ее с надлежащим гигиенич. эффектом.

А. Гodelь

79470. Подавляющее действие гипохлоритов, четвертичных соединений аммония и йодифоров на бактериофаг *Streptococcus cremoris*. Уоткинс, Хейс, Элликер (Virucidal activity of hypochlorites, quaternary ammonium compounds, and iodophors against bacteriophage of *Streptococcus cremoris*. Watkins Sprague H., Hays Helen, Elliker P. R.), J. Milk and Food Technol., 1957, 20, № 3, 84—87 (англ.)

В лабор. условиях проведено сравнение способности йодифоров (жидкий препарат, содержащий 10% йода в 85% немоногогенного агента) (I), четвертичного соединения аммония (хлористый алкилдиметилэтилбензил-аммоний) (II) и гипохлорита натрия (III) разрушать бактериофаг *S. cremoris* штамм 144 F. Установлено, что III полностью инактивирует фаг в течение 30 сек. при конц-ии 12,5 мг/кг, в то время как II только при конц-ии 100 мг/кг имеет такую же активность, как III, а I не влияет на фаг при конц-ии 200 мг/кг в течение 60 сек. Изучено влияние pH на активность этих в-в. I и II обладают наибольшей эффективностью при pH 7,0—9,0; III разрушает фаг при понижении pH от 9,0 до 4,4. III наиболее эффективен при мойке молочного оборудования.

Б. Хавкина
79471. О применении излучения радиоактивных веществ в мясной промышленности. Заяс Ю., Сб. студ. работ. Моск. технол. ин-т мясн. и молочн. пром-сти, 1958, вып. 5, 4—7

Обзорная статья.

А. П.
79472. Применение антибиотиков при хранении живой птицы. Тейлор, Уокер (Antibiotics in the preservation of poultry. Taylor J. H., Walker Elizabeth A.), World's Poultry Sci. J., 1957, 13, № 1, 11—18 (англ.)

Обзор. Библ. 15 назв.

А. П.
79473. Современные способы охлаждения мяса. Кендерешки (Savremeno hladjenje mesa. Kendereski S.), Tehnika, 1958, 13, № 6, Prehram. ind., 12, № 6, 94—95 (сербо-хорв.)

79474. К вопросу ветеринарно-санитарной и бактериологической характеристики рыночного мяса г. Еревана. Степанян А. С., Баблян А. А., Тр. Ереванск. зоотехн.-вет. ин-та, 1957, вып. 21, 263—271

79475. Методы исследования некоторых пищевых субпродуктов крупного рогатого скота на свежесть. Абрамян Э. Г., Тр. Ереванск. зоотехн.-вет. ин-та, 1957, вып. 21, 273—281

Для определения степени свежести субпродуктов (печени, почек, мозга, сердца, вымени, легких и селезенки) рекомендованы следующие методы: проба на NH_3 с реактивом Несслера, проба на H_2S , бактериоскопия мазка-отпечатка, определение pH и органолептич. оценка, а также дополнительно определение процента фильтруемости вытяжек (печень, почки) и проба с 40%-ным р-ром CuSO_4 в вытяжках (печень).

А. Прогорович

79476. Сохранность витаминов и минеральных веществ в мясных продуктах. Черная, Гоубова, Маноушек, Фрагнер (Retence vitaminu a mine-

ralii v průmyslově zpracovávaném mase. Černá Jitka, Houbová Věra, Manoušek Osvald, Fragner Jifi), Průmysl potravin, 1957, 8, № 11, 567—571 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Исследованы потери тиамина (I) и рибофлавина (II), кальция, магния, фосфора и железа в процессе промышленного произ-ва колбасных изделий и копченостей, мясных консервов, а также вареного и мороженого мяса и субпродуктов. Основной причиной потерь водорастворимых в-в является их выщелачивание при посоле и варке. Эффективность выщелачивания возрастает пропорционально повышению т-ры, продолжительности процесса произ-ва и проницаемости поверхностных слоев продукта и обратно пропорционально размеру изделий. Потери I, кроме того, обусловлены его термич. деструкцией, потери II — воздействием света. Максим. потери I (42%) и II (27%) среди колбасных изделий и копченостей установлены для сосисок. Минер. в-ва в большей части этих изделий сохраняются в кол-ве 90% и даже 100%, за исключением Fe в ветчине (19% Fe выщелачивается при посоле). Потери I в консервах из свинины составляли 75%, II 8%, в мороженом мясе соответственно 23 и 3%.

Из резюме авторов
79477. Применение природного газа для копчения колбасы. Белей С., Мясная индустрия СССР, 1958, № 3, 13

Опыт Харьковского мясокомбината, применяющего природный газ в комбинации с дымом от опилок для обжарки и копчения колбас.

А. П.
79478. Силикат натрия как дезинфицирующее средство и консервант для кислого сырья. Алексеев Н., Миндлина Д., Стефанов А., Мясная индустрия СССР, 1958, № 1, 6—9

Исследование бактерицидных свойств силиката натрия (I) на чистых культурах микроорганизмов, на пищевом сырье и при дезинфекции оборудования колбасного з-да показало, что I с модулем 1,03 обладает бактерицидными свойствами по отношению к чистым культурам *B. coli*, стафилококка, рожи и гемолитич. септицемии свиней, *B. subtilis* и *B. mesentericus*. Применение 3%- и 5%-ных р-ров I для дезинфекции резко снижает обсемененность микрофлорой оборудования колбасных цехов и уничтожает *B. coli* и *B. proteus*. Применение 1%-ного р-ра I для замочки кислого сырья перед шляммовкой значительно задерживает рост микробов. Применение 1%- и 2%-ных р-ров I для дезинфекции фабrikата бараньих черев перед набивкой в них колбасного фарша размягчает кишечную оболочку и снижает в ней кол-во микробов.

По резюме авторов

79479. Применение антибиотика для сохранения свежести пищевых продуктов, в частности рыбы. Зейдель (Frischhaltung von Lebensmitteln, insbesondere von Fisch, durch Antibiotika. Seidel), Lebensmittel-Ind., 1957, 4, № 10, 335; № 11, 386—389 (нем.)

Обзор работы по применению ауреомицина для подавления бактериальной порчи рыбы. Обсуждается токсичность ауреомицина для бактерий и человека и оптимальная его конц-ия как консерванта.

С. Е.

79480. Консервирование пищевых продуктов акроном. Лохман (Zur Frage der Lebensmittelfrischhaltung mit Acronize. Lochmann E. H.), Allgem. Fischwirtschaftszeitung, 1958, 10, № 13-14, 29, 30, 32, 33 (нем.)

Рассмотрены вопросы, связанные с использованием антибиотика ауреомицина (в виде препарата акроном), для сохранения в свежем виде рыбы, широко применяемого в 17 странах (США, Канаде, Бразилии, Чили, Колумбии, Мексике, Греции, Испании, ФРГ и др.). Ауреомицин не убивает микрофлору, однако, он парализует деятельность гнилостных бактерий и

тем удлиняет сроки хранения скоропортящихся продуктов.

79481. Охлаждение и замораживание как методы аккумулялирования скумбрии-сырца. Мельникова О. М., Изв. Тихоокеанск. н.-и. ин-та рыбы. х-ва и океаногр., 1957, 45, 51—85

Замораживание скумбрии (С) задерживает автолитич. и гнильные процессы в тканях на более продолжительный срок, чем охлаждение, но отрицательно влияет на структуру тканей мяса и слабо задерживает развитие окислительных и гидролитич. процессов в тканевом жире. Кислотное число (КЧ) тканевого жира через 1 месяц хранения С при -8° достигает 9, а через 3 месяца 14. Повышение КЧ не зависит от наличия и состава глазури на мороженой С; введение антиоксидантов не задерживает развития гидролитич. процессов в тканевом жире. Перекисное число возрастает после 1 месяца хранения; его повышение можно задерживать глазировкой С, особенно при введении в ее состав 1% аскорбиновой к-ты (I). С рассольного замораживания в течение 1,5—2 месяцев сохраняет лучшие внешние признаки, чем С воздушного замораживания. При более длительном хранении это различие сглаживается и у С рассольного замораживания резко проявляются пороки, вызванные изменениями жира. Разделка С уменьшает ее срок хранения; быстрее окисляется ее жир по поверхности срезов и стенкам брюшной полости. Рекомендуется упаковка филе С в парафинированные коробки с оберткой внутри целлофаном, срок хранения филе при -8° 1—1,5 месяца, при фиксации в 1%-ном р-ре I до 3 месяцев. Понижение т-ры замораживания и хранения до -40 , -50° почти полностью инактивирует ферменты, в этих условиях мороженная С после 45 дней хранения почти не отличается от свежей. Рекомендуется замораживать и хранить С при -18 — -20° в блоках льда.

79482. Изыскание методов определения свежести рыбы (Физико-химическое исследование). Пуйдак Ю. А., Тр. Моск. вет. акад., 1957, 19, вып. 2, ч. 1, 89—97

Для определения свежести рыбы рекомендуются следующие лабор. методы контроля: флуоресцентный анализ верхних покровов и наблюдение свечения мышечной ткани на свежем поперечном разрезе, определение amino-аммиачного азота, летучих азотистых оснований и летучих жирных к-т, бактериоскопия мазков-отпечатков с учетом результатов цветной окислительной р-ции. Заключение о доброкачественности рыбы следует делать на основании комплекса органолептич. и лабор. методов исследования.

79483. Связанная вода и методы ее определения в рыбе. Воскресенский Н. А., Мелкова З. В., Рыбн. х-во, 1957, № 6, 80—85

Проведены сравнительные определения связанной воды в мышечной ткани трески по истинной теплоте смачивания, по насыщению водой в неполярной жидкости, по эффекту сжатия и извлечением свободной воды в неполярную жидкость. Полученные по различным методам данные близки между собой (в % на абсолютно сухое в-во мышечной ткани): 30, 94; 28, 52; 32, 41; 30, 41 соответственно. Наиболее доступной и простой методикой является извлечение свободной воды в ксилоле или другом углеводороде.

79484. Микробиологическое исследование как метод оценки свежести рыбы. Пуйдак Ю. А., Тр. Моск. вет. акад., 1957, 19, вып. 2, 98—103

Бактериоскопия мазков-отпечатков дает ориентировочные данные о степени загрязнения мяса рыбы микроорганизмами. В мясе свежей рыбы отсутствуют

или содержатся единичные микробы, в мясе рыбы подозрительной свежести можно обнаружить 10—30 микроорганизмов, в несвежей рыбе 30—40 и более. Определение общей бактериальной обсемененности по севом на мясопептонном агаре неприменимо для оценки свежести рыбы вследствие длительности определения. Рекомендуется непосредственное микроскопич. определение общего кол-ва бактерий в 1 г мяса рыбы по способу Х. Тарр. По этому методу получены следующие средние показатели содержания микроорганизмов: для свежей рыбы 0— 10^5 , для негодной в пищу $10^{5,8}$ — 10^7 .

79485. Химическая характеристика порока «омыления» слабосоленой селди. Мусоедова В. М., Савченко Р. А., Изв. Тихоокеанск. н.-и. ин-та рыбы. х-ва и океаногр., 1957, 44, 197—207

Длительное хранение доброкачественной слабосоленой селди (СС), при т-ре -6 , -8° сопровождается ферментативным распадом белковых в-в; содержание экстрактивного азота через 6 месяцев хранения достигает 32% (по отношению к общему содержанию азота). Более глубокий распад белковых в-в идет медленно, содержание азота летучих оснований (АЛЮ) в мясе в этом периоде составляет ≤ 60 мг%; коэф. порчи (отношение содержания азота летучих оснований к содержанию экстрактивного азота) $\leq 6\%$. Кислотное число жира через 6 месяцев хранения достигает 25 мг/1 г, перекисное число 46 ед. В омыленной СС, хранившейся в тех же условиях, в начальной стадии омыления (через 2 месяца хранения) процесс распада белковых в-в происходит интенсивно с накоплением АЛЮ до 80 мг%; коэф. порчи достигает 9%. При дальнейшем хранении омыленной СС происходит гниlostный распад мяса, содержание АЛЮ увеличивается до 240 мг%; а коэф. порчи до 24,5%. При развитии омыления наиболее активный процесс порчи происходит в кожном покрове, в дальнейшем он переходит в более глубокие слои мышц. Промывание пораженной омылением СС в 3%-ном уксусно-солевом р-ре устраняет возможность возобновления порока при дальнейшем хранении.

79486. Консервные заводы Камчатки и их использование. Горелик В. С., Изв. Тихоокеанск. н.-и. ин-та рыбы. х-ва и океаногр., 1957, 45, 181—195

79487. Консервирование свежих креветок и мяса креветок без применения борной кислоты. Лудорф Хеннингс, Нейб (Zur borsäurefreien Haltbarmachung von frischen Speisegarnelen und Garnelenfleisch. Ludorff W., Hennings Chr., Neb K. E.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1957, 106, № 2, 96—105 (нем.)

Обработку креветок (К) производят на судах варкой в котлах при 90° , охлаждают К опрыскиванием холодной морской водой. В качестве консерванта применяют борную к-ту (I) в кол-ве 400 мг/100 г. Установлено, что варка К при 100° удлиняет на 1—2 дня срок их хранения по сравнению с варкой при 90° (без применения I). Продолжительность варки при 100° во избежание ухудшения качества К, должна быть 2—3 мин. Опыты по применению в качестве заменителей I эфиров бензойной к-ты показали, что последние обеспечивают (при условии варки при 100°) такую же продолжительность хранения К, как и добавление 800—400 мг/100 г I.

79488. Влияние замораживания на качество дальневосточных консервов. Мякша А. Ф., Изв. Тихоокеанск. н.-и. ин-та рыбы. х-ва и океаногр., 1957, 45, 87—95

Охлаждение консервов: камбала в томатном соусе, краснопёрка в томатном соусе, бычки в томатном соусе, натуральные консервы из кеты, горбуши, красной и крабов ниже т-ры замораживания отрицательно

влияет на внешний вид и состояние содержимого, причем в большей степени на закусочные консервы, в меньшей степени на натуральные. При замораживании консервов происходит разрывление тканей и перераспределение влаги между заливкой и мясом, причем в мясе увеличивается содержание легко отжимаемого сока, создающего ощущение обводненности и рыхлости мяса. Т-ра замораживания консервов зависит главным образом от концентрации соли в содержимом: натуральные консервы замораживаются при t_{-re} $-2,6$, $-2,8^{\circ}$, закусочные в томатном соусе при $-2,6$, $-3,1^{\circ}$, крабовые при $-2,2$, $-2,6^{\circ}$. Быстрое замораживание (при -18°) меньше ухудшает качество консервов, чем медленное (при -8°). Повторное замораживание резко ухудшает качество консервов, причем лучшая обратимость консервов наблюдается при медленном оттаивании. Механич. воздействия при замораживании и оттаивании консервов зачастую приводят их содержимое в кашеобразное состояние.

По резюме автора 79489. О вкусовых качествах рыбных продуктов и их стойкости при хранении. Биглер (Die gegenseitige Beeinflussung von Geschmack und Haltbarkeit bei Fischwaren. Biegler Peter), Fischwaren- und Feinkostind., 1956, 28, № 10, 196—197; № 11, 212—213 (нем.)

Обсуждаются органолептич. свойства различных видов рыбных консервов и маринованных рыбных изделий. Рассмотрены способы технологич. обработки — стерилизация и маринование. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 72376. С. Е.

79490. Причины скисания крабовых консервов и меры по борьбе с ними. Сыромятников М. Г., Изв. Тихоокеанск. н.-и. ин-та рыбн. х-ва и океаногр., 1957, 45, 97—105

Исследование образцов скисших крабовых консервов показало, что в большинстве случаев они приготовлены из вареного мяса, задержанного до стерилизации, и вызвано скисание *Bac. panis viscosus*, *Bac. nondiastaticus*, *Bac. aerothermophilus* и *Bac. thermoliquefaciens*, весьма устойчивыми к действию высокой t -ры. Изучение влияния высоких t -р на качество крабового мяса показало, что повышение t -ры стерилизации консервов до 112 , 115 и 120° в течение, соответственно, 80, 70 и 40 мин. вызывает потемнение мяса и бульона вследствие карамелизации углеводов при t -рах $>107^{\circ}$. Наиболее интенсивное прораствание спор бактерий, вызывающих скисание консервов, происходит при хранении консервов при t -рах 55 — 37° , при 15° , прораствание спор обнаружено только в одном случае. Рекомендуется крабовые консервы хранить при t -ре $\leq 15^{\circ}$. Изучено влияние антисептиков (р-ров $KMnO_4$, каустич. соды, хлорамина, хлорной извести) на жизнеспособность исследуемых бактерий.

Из резюме автора 79491. Нормативы в шпротном производстве. Раппинская Ю. И., Рыбн. х-во, 1957, № 12, 36—39

Установлено, что в соответствии с хим. составом салаки по сезонам целесообразно определять нормы отходов и потерь при ее обработке на весенний и осенний периоды. Получены следующие средние данные расхода рыбы-сырца на различных операциях технологич. процесса: потери после мойки и стечки (в % к весу рыбы-сырца) весной 1,8, летом 0,6; потери после посола и стечки 1,3 и 0,6 (соответственно); угар при копчении 38,8 и 30,4; отходы при резке голов и хвостов 12,0 и 12,9; расход рыбы-сырца на туб (в кг) 558 и 481.

А. Прогорович 79492. Влияние химического состава соли на процесс посола и качество соленой икры. Микulich Я. В., Изв. Тихоокеанск. н.-и. ин-та рыбн. х-ва и океаногр., 1957, 45, 213—217

Лососевая икра наиболее быстро насыщается солью в тузлуке, приготовленном из х. ч. $NaCl$ 0,4% $CaCl_2$

задерживает процесс просаливания на 17—19%, $MgCl_2$ в кол-ве $<0,25\%$ практически не влияет на просаливание. Присутствие в поваренной соли Mg (0,12%) и Ca (0,34%) ухудшает вкусовые свойства соленой икры по сравнению с икрой, посоленной х. ч. $NaCl$. Для посола икры рекомендуется применять соль «гранатку» с миним. содержанием Ca и Mg . Из резюме автора 79493. Стойкость при хранении рыбных продуктов, в частности копченых изделий, упакованных в условиях вакуума. Биглер (Die Frage der Haltbarkeit vakuumverpackter Fischwaren, insbesondere Räucherwaren. Biegler Peter), Fischwaren- und Feinkostind., 1957, 29, № 7, 106, 108—109 (нем.)

Рассмотрены способы упаковки рыбных продуктов в пакеты из различных газо- и водонепроницаемых пленок в условиях вакуума (Cryovac, San-Pack, Frivac, Flexvac и др.). Упаковка производится спец. машинами, осуществляющими практически полную эвакуацию воздуха из пакетов и их герметич. запечатывание. После эвакуации воздуха прозрачная пленка плотно облегает продукт, что придает последнему привлекательный внешний вид. На основании работ автора и других исследователей установлено, что упакованные таким способом рыбные продукты, в частности копченые товары, не являются консервами и их порча, при хранении в условиях t -ры $>12^{\circ}$, наступает очень быстро вследствие развития бактерий (главным образом факультативных анаэробов). Вакуум-упаковка уменьшает усушку продукта, сохраняет его нормальный цвет. Обсуждается возможность хранения рыбных продуктов в пакетах из пленки, наполненной N_2 или CO_2 .

А. Юдик 79494. Консервирующие вещества в рыбной промышленности. Андерс (Konservierungsmittel für die Fischindustrie. Anders H.), Dtsch. Fisch. Ztg., 1957, 4, № 10, 296—298 (нем.)

Приведены нормы консервирующих в-в, добавляемых в различные рыбные продукты. Указан порядок применения консервантов.

А. Ю. 79495. Опыты сравнительного хранения рыбной муки в различной упаковке. Торриш (Contribuição para o estudo da influência da embalagem na conservação da farinha de peixe. Torres Luis), Bol. pesca, 1958, 11, № 58, 29—38 (порт.; рез. франц.)

При хранении рыбной муки (в течение 5 месяцев при 15 — 30°) в мешках из полиэтилена, kraft-бумаги и джута проводили определения влажности, азота, летучих в-в, перекисных чисел. Найдено, что полиэтилен является лучшим упаковочным материалом, гарантирующим сохранение качества продукта.

А. Е. 79496. Введение электрической системы контроля суповых смесей на предприятиях фирмы Batchelors Foods Ltd.—(Fool-proof formulation. Batchelors install electrical system to control soup mixes.—), Food Manufact., 1958, 33, № 3, 91—94 (англ.)

Фирма изготавливает семь видов сухих супов: гороховый, овощной, луковый, грибной, сельдерейный, овощной прозрачный и куриный. Приведено краткое описание процессов сушки гороха, зерновых продуктов и куриного мяса, а также процесса смешивания составных частей супов. Система, применяемая для контроля соблюдения рецептуры супов, представляет собой электр. прибор, основанный на применении перфорированных карточек и соответствующего счетчика. Для произ-ва 7 видов супов применяют ~60 ингредиентов; наиболее важные из них задают в батарею из 24 сборников, соединенных в двух параллельных линиях. Контроль рецептуры выполняется посредством прибора, обслуживающего каждый сборник. Рецептура каждого вида супа сначала кодируется и карточки перфорируются согласно этому коду. Соответствующая карточка затем вставляется в счетчик, который при-

соединяется к электр. контрольному механизму, имеющемуся на каждом сборнике. Автоматизированная расфасовка супа дает 50—65 упаковок в 1 мин.

В. Гржиwo

79497. Анализ табака, в частности хроматография алкалоидов. Пирики (Tabak-Analytik unter besonderer Berücksichtigung der Papierchromatographie der Alkaloide. Pyriki C.), Nahrung, 1957, 1, № 2, 114—125 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

Приведены факторы, влияющие на хим. состав различных сортов табака, и взаимоотношение между качеством табака и его использованием. Дан критич. анализ применяемых методов колич. определения составных в-в табака для объективной оценки его качества. Рассмотрено применение хроматографич. методов для анализов табака, в частности при определении в нем азотистых в-в, растворимых углеводов, полифенолов и органич. к-т, а также других современных методов анализа. Рассмотрено содержание в различных видах табака никотина, норникотина и анабазина. Изложены результаты исследования этих алкалоидов методом хроматографии на бумаге.

Г. Диккер

79498. Метод определения красящих веществ в молотом красном перце. Бенедек (Untersuchungsverfahren zur Bestimmung des Farbstoffgehaltes in Paprikamahlgut. Benedek László), Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch., 1958, 107, № 3, 228—232 (нем.)

Небольшое кол-во молотого красного перца (паприки) тонким слоем сушат при 65—70° в течение 2 час. и охлаждают в эксикаторе до ~ 20°. Навеску 0,25 г помещают в толстостенную пробирку (70 мл), обрабатывают 50 мл х. ч. бензола при встряхивании в течение 30 мин. После центрифугирования или отстаивания 5 мл прозрачной окрашенной вытяжки переносят в мерную колбочку на 50 мл и дополняют бензолом до метки. В фотометре Пульфриха определяют экстинкцию р-ра при 500 мμ (кювета 1 см, зеленовато-голубой светофильтр S 50). Суммарное кол-во красящих в-в выражают в кол-ве капсантина, пользуясь таблицей Чолноки (Kiserletügyi Közlemenyek, 1937, 40, 173).

В. Гурья

79499. О возможной токсичности пищевых продуктов. Кнорр («Lebensmittelskandale» — «Giftige Zusatzstoffe» — «Radioaktive Verseuchung». Knorr Fritz), BLGA Rundschau, 1958, 2, № 3, 96—101 (нем.)

Обсуждены вопросы, связанные с применением различных хим. в-в в пищевой пром-сти (антиоксидантов, красящих в-в, консервантов, антибиотиков) и возможностью заражения пищевых продуктов и особенно питьевой воды радиоактивными изотопами. Рассмотрены меры контроля доброкачественности воды.

Т. С.

79500. Добавки, вводимые в пищевые продукты в качестве поверхностноактивных веществ. Вердехо-Вивас (Aditivos químicos intencionales en los alimentos tensoactivos. Verdejo Vivas G.), Farmac. nueva, 1956, 21, № 234, 389—396; № 235, 435—444 (исп.)

Обзор. В качестве указанных добавок применяют полиэтиленгликоли, моноглицериды, моностеарат сорбита, четвертичные соединения аммония и т. д. Безконтрольное введение этих в-в в пищевые продукты недопустимо.

Э. Тукачинская

79501. Консервирование пищевых продуктов химическими веществами. Скрамлик (Über Konservierung von Lebensmitteln auf chemischem Wege. Skramlik Emil von), Riechstoffe und Aromen, 1958, 8, № 6, 181—184 (нем.)

Изложены научные основы консервирования пищевых продуктов. Подробно описан характер порчи пищевых продуктов гнилостными бактериями, плесеня-

ми и микрофлорой, вызывающей брожение. Приведены примеры полезной деятельности микроорганизмов при произ-ве пищевых продуктов: сбраживание пивных заторов, виноградного сусла, получение кисломолочных продуктов, созревание мяса и сыра, выдержка вина, ферментация кофе, какао бобов, табака.

В. Гурья

79502. Хроматографическое определение л-оксибензойной кислоты и некоторых ее эфиров. Коппини, Мондани (Determinazione cromatografica dell'acido P-ossi benzoico e di alcuni suoi esteri. Coppini Dino, Monzani Agar), Ind. conserve, 1958, 33, № 2, 117—118 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

На бумагу ватман № 1 наносят капли вытяжки, полученной обработкой исследуемого продукта смесью эфира и петр. эфира. В качестве подвижного р-рителя применяют смесь бензол-петр. эфир (т. кип. 40—70°)-метанол (20:100:10). Через 120—130 мин. движения р-рителя при 20—21°, хроматограмму сушат в термостате, а затем на воздухе, обрабатывают проявителем — реактивом Миллона (1 ч. Hg в 1 ч. HNO₃ уд. в. 1,14), разбавленным водой (1:1), сушат в токе холодного воздуха, а затем в течение 5 мин. при 70°. л-Оксибензойная к-та (I) и ее производные проявляются в виде красно-фиолетовых пятен. I имеет R_f 0,07, ее метиловый эфир 0,40, этиловый 0,68, пропиловый 0,80. Для спектрофотометрич. определения выделяют участки хроматограммы, соответствующие пятнам I, обрабатывают их 2 мл реактива Миллона и через 10 мин. полученный р-р спектрофотометрируют при 520 мμ в кювете 4 × 10 мм.

Г. Нопоселова

79503. К вопросу о применении эластичной поливинилхлоридной пленки для упаковки пищевых продуктов. Тиниус, Шрёдер (Zum Problem der Verwendung von Weich-Polyvinylchlorid-Folien als Verpackungsmittel für Lebensmittel. Thinius K., Schröder E.), Plaste und Kautschuk, 1958, 5, № 4, 127—129 (нем.)

Изучена возможность применения эластичной поливинилхлоридной пленки для упаковки различных пищевых продуктов. Опытное хранение продуктов в течение 30 дней при 40° показало, что при условии применения нетоксичных пластификаторов поливинилхлорид пригоден для упаковки сахара и сахаристых продуктов (мармелада), пшеничной муки, сухого молока. Поливинилхлорид не пригоден для упаковки продуктов с высоким содержанием жира (яичный порошок, жирный сыр и др.), так как указанные продукты поглощают пластификатор, пленка теряет свою эластичность и становится ломкой. Показано, что степень поглощения пластификатора зависит от характера упаковываемого продукта и хим. состава самого пластификатора. Продолжаются опыты по изучению возможности применения поливинилхлорида для упаковки водножировых эмульсий, косметич. кремов и других в-в.

Т. Сабурова

79504 К. Новая техника в консервной промышленности. Даскалов, Христов (Новата техника в консервната промишленост. Даскалов, Христов Панайот. София, Профиздат, 1957, 120 с., ил., 5,60 лв.) (болг.)

79505 К. Технология приготовления пищи (Технология на ястията. София, Профиздат, 1957, 384 с., ил., 19,50 лв.) (болг.)

79506 К. Пищевые продукты и их химический анализ. Молоко, яйца, мясо, жиры и продукты их переработки. Шандру-Костак (Alimentele și analiza lor chimică. Laptele, ouăle, carnea, grăsimile și derivatele lor. Șandru-Costache Cornelia), București, Ed. med., 1957, 727 p., ил., 33 lei) (рум.)

79507 К. Исследования пищевых продуктов; введение в пищевую химию. Кампус (A ciência dos ali-

mentos; introdução a química bromatológica. Campos M. A. Pourchet. Rio de Janeiro, Distr. Pongetti, 1957, 375 p., il., 400,00 cruz. (порт.)

79508 К. О хранении молока. Современные возможности производства и сбыта стерилизованного молока и кисломолочных продуктов в странах с умеренным и жарким климатом. Шульц (Leche conservable. Resumen de las actuales posibilidades de producción y venta de leche estéril y leche acil especialmente en relación con las condiciones de países de clima templado y cálido. Schulz M. E. Barcelona, Ed. Cient. Méd., 1957, XI, 179 p., il.) (исп.)

79509 К. Приборы для контроля и автоматического регулирования в мясной и молочной промышленности (Учебное пособие для техникумов в мясной и молочной промышленности). Кузьменко А. П. М., Пищепромиздат, 1957, 323 стр., илл., 8 р.

79510 К. Яйца. Биология. Биохимия. Консервирование. Анализ. Санитарный надзор. Торговые нормы. Переработка. Рынки сбыта. Тассинари (L'uovo da consumo. Biologia. Biochimica. Conservazione. Analisi. Vigilanza sanitaria. Norme commerciali. Produzione. Mercati di consumo. Tassinari Attilio. Milano, U. Hoepli, 1957, xxiv, 216 p., ill., 1500 L.) (итал.)

79511 Д. Исследование процесса газации зерна и зернохранилищ механизированным способом. Фрейман И. Р. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. техн. ин-т пищ. пром-сти, М., 1958

79512 П. Способ предотвращения ухудшения качества цитрусовых соков. Келлер (Method of preventing deterioration of citrus juices. Keller Herman J.) [Brogdex Co.]. Пат. США 2793125, 21.05.57

Патентуется способ торможения развития в цитрусовых соках микроорганизмов, вызывающих ухудшение его вкусовых свойств. В сок, помещенный в специальную тару, вводят жидкий ингибитор, испаряющийся при $< 20^\circ$, напр. этилендихлорид, трихлорэтан, триэтиленгликоль, метилхлорид, пропилендихлорид, CCl_4 , перхлорэтилен или трихлорэтилен или их смесь. После испарения газообразный ингибитор заполняет пространство над поверхностью сока, подавляя развитие микроорганизмов. Г. Новоселова

79513 П. Способ получения красителя биксина из семян анатто для подкрашивания масла и маргарина. Маркус (Verfahren zum Gewinnen von Bixinfarbstoff aus Anattoaat (Orleansaat), insbesondere zur Butter- oder Margarinefärbung. Marcus Friedrich Karl). Пат. ФРГ 950165, 4.10.56

Семена анатто экстрагируют хлорированными углеводородами, кетонами или спиртом. Сырой экстракт, после удаления р-рителя выпариванием, увлажняют небольшим кол-вом растительного масла, вновь экстрагируют легким бензином или петр. эфиром, смешанным с 2—3% сурепного или оливкового масла, и выпаривают для удаления углеводов. Выход красителя биксина составляет 8—12%; он может быть повышен на 1,5—2% путем экстрагирования (после предварительной обработки диметилсульфатом или паром) остатков от экстракции семян анатто и сырого экстракта. К концентрату биксина добавляют незаменимые аминокислоты, в частности валин и лейцин, и таблеттируют. Таблетки перед употреблением растворяют в растительном масле. Е. Жданова

79514 П. Производство мясных консервов. Номура Окиёси. Японск. пат. 4981, 25.06.56

Мясо (животных, птиц или рыбы), очищенное от несъедобных частей, погружают в соленую воду, содержащую нитраты и аскорбиновую к-ту, и помещают в условия вакуума, через некоторое время поднимают давление, затем снова создают вакуум (можно при

нагревании) и выдерживают некоторое время. Далее мясо варят в кипящей воде до 58—60%-ной влажности, режут тонкими пластинами, охлаждают до 3° , добавляют белковый водн. р-р пищевой соли (5% к мясу), перемешивают, закладывают в банки, закатывают и стерилизуют. Пример. В соленую воду добавляют аскорбиновую к-ту (0,06% к весу мяса), погружают в нее мясо и снижают давление до 508 мм, через 30 мин. давление повышают, затем снова снижают до 660 мм, выдерживают 60 мин. (в этот период мясо можно нагревать до 45°) и еще 120 мин. Затем мясо помещают в кипящую воду и варят до 58—60% содержания влаги в нем, тонко измельчают, охлаждают до 3° , добавляют соленую воду с яичным белком (5% к мясу), перемешивают, добавляют жир, закладывают в банки и стерилизуют. А. Фрадкин

79515 П. Приготовление консервов из крови животных. Мидзуи Такэо, Кобаяси Мото. Японск. пат. 4984, 25.06.56

Кровь животных дефибринируют, добавляют аминокислоты и другие питательные элементы, перемешивают, заливают в банки, нагревают при давлении и далее проводят обычный цикл произ-ва консервов. Пример. 5 кг свежей крови дефибринируют, получают 4,9 кг жидкости, состоящей из красных и белых кровяных шариков и сыворотки крови. Жидкость помещают в открытый сосуд (площадь дна 30 см^2 , высота 20 см), добавляют 150 мл жидкости, содержащей аминокислоты и полученной в процессе обработки крови HCl , 50 г Са-фосфата и перемешивают. Жидкость обрабатывают при 121° и 2 атм 60 мин., охлаждают, получают твердый продукт (200 г/см^2) темно-красного цвета, который режут, упаковывают в банки и пастеризуют. А. Фрадкин

79516 П. Способ консервирования рыбы и других скоропортящихся продуктов льдом, содержащим CO_2 , и способ получения такого льда (Procédé pour la conservation du poisson ou autres matières périssables, par l'emploi de glace hydrique au gaz carbonique et pour la fabrication de cette glace) [Gérard Lezier]. Франц. пат. 1135138, 24.04.57

Для получения льда, содержащего CO_2 , в воду, налитую в металлич. формы, нагнетают под давлением (из баллонов) почти до насыщения CO_2 или вводят определенное кол-во «сухого льда». Рыбу перекладывают льдом, содержащим CO_2 . При таянии льда, в результате осмоса, происходит насыщение CO_2 конституционной воды тканей рыбы. В тканях рыбы, обогащенных CO_2 , не размножаются бактерии, сокращение со льдом (охлаждение) в свою очередь замедляет развитие микрофлоры и автолитич. распад. В. Гурни

79517 П. Дезодорация мяса и бобов. Какуда Наомаса, Кувата Итару. Японск. пат. 4979, 25.06.56

Патентуется способ обработки бобов и китового мяса, обеспечивающий уничтожение специфич. запаха при их хранении. Мясо или бобы на 30 мин. помещают в водн. р-р Na-пербората, промывают водой, опускают на 20 мин. в 3%-ный водн. р-р H_2O_2 с добавлением небольшого кол-ва Na-бикарбоната, снова промывают водой, добавляют воду и небольшое кол-во янтарной к-ты, кипятят, вводят вкусовые в-ва и снова кипятят. В результате обработки китовое мясо имеет следующий процентный состав: вода 51,01, белки 33,67%, жир 5,78%, фосфорная к-та 1,370, кальций 0,023, железо 0,027, зольные элементы 4,50, соль 3,620, калорийность 192 кал. Пример. 1 кг китового мяса разрезают, на 30 мин. помещают в р-р 5 г Na-пербората в 1 л воды, промывают водой, на 20 мин. помещают в р-р, состоящий из 1 л воды, 20 мл 3%-ного H_2O_2 и 2 г Na-бикарбоната, промывают водой, добавляют воды и 0,2 г янтарной к-ты, кипятят, вводят вкусовые в-ва и снова кипятят. А. Фрадкин

79518 П. Обработка мяса морских животных. Исида Масао, Мацумото Дзюитиро. Японск. пат. 4978, 25.06.56

Мелко измельченное мясо каракатицы, акулы или других морских животных заливают водой или р-ром пищевой соли (конц-ия 0,03—1,2%) для осаждения белков. Пример. Вскрывают внутреннюю полость каракатицы, удаляют внутренние органы, глаза, ротные щупальцы, заливают 5-кратное кол-во 0,6%-ного р-ра соли, перемешивают, растирают мясо и фильтруют через мелкую ткань. Фильтрат обрабатывают в центробежном сепараторе, при этом большая часть белков осаждается. Осадок сушат, толкут и получают мелкий порошок. Состав порошка (в %): вода 9,7; белки 86,7; жиры 3,8; зольные элементы 2,3. Полученный мясной порошок весьма питателен и хорошо усваивается организмом.

79519 П. Способ экстрагирования табака водой. Бетманн (Verfahren zur Extraktion von Tabak mit Wasser. Bethmann Max Freiherr von [Martin Brinkmann K. G.]. Пат. ФРГ 957019, 24.01.57

При извлечении никотина (I) из табака водой обрабатывают неизмельченные листья табака возможно меньшим кол-вом воды с применением ультразвука частотой ≤ 700 кГц, механически не повреждающей листья. Способ сокращает продолжительность экстракции, а при непрерывном методе экстракции — число ступеней, позволяет получать более высокие конц-ии I в р-ре и более совершенное и быстрое отделение табака от р-ра. Пример. К 5 кг табака с влажностью 12% и содержанием 2,62% I (на сухое в-во) прибавляют 50 л воды и обрабатывают в течение 20 мин. ультразвуком частотой 650 кГц. Табак отпрессовывают от экстракта пропусканием через вальцы и получают 45 кг экстракта, содержащего 0,2% I. После однократной обработки в табаке остается 0,89% I (на сухое в-во); после аналогичной повторной обработки табак содержит $< 0,8\%$ I, в то время как для достижения того же результата без применения ультразвука требуется многократная обработка по 1 часу.

79520 П. Производство заменителя столового уксуса. Каваками Ясота, Кимура Дзиро. Японск. пат. 3749, 22.05.56

Неочищенную леулиновую к-ту, полученную в виде сиропа в процессе произ-ва глутаминовой к-ты, смешивают с аминокислотами (80:20), разводят водой до конц-ии 8—9% и добавляют 1—0,5% (к воде) уксусной к-ты.

79521 П. Процесс приготовления искусственного подслащивающего вещества. Фергусон (Process of producing a sweetening composition. Ferguson Edgar A., Jr.). Пат. США 2761783, 4.09.56

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 4)

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы А. А. Жданов, Н. С. Левкина

79523. Тенденции в дальнейшем развитии пластика. Брус (Future trends in plastics. Bruce Richard H.). Sci. Counselor, 1957, 20, № 3, 86, 94 (англ.)

Описано развитие пром-сти пластмасс за последние 25 лет и применение пластика. Дан прогноз роста произ-ва. Отмечено, что в 1955 г. было выпущено 1812 тыс. т пластмасс.

Л. Чернина

Патентуется способ приготовления искусст. сахара 2—4 раза более сладкого, чем сахар, но отличающегося от сахарина и других сладких в-в отсутствием горького и металлич. привкуса. Сахарин или цикламат, или их натриевые, или кальциевые соли смешивают с равным кол-вом сахара, на 1 кг добавляют 0,88—2,64 г гидрофильного коллоида (напр., камеди акации, арабской камеди или карбоксиметилцеллюлозы) и 90%-ного спирта до смачивания смеси. Затем смесь сушат, прессуют и измельчают до размеров кристаллов сахарного песка и смешивают с сахарным песком до полной гомогенности. Пример. Смешивают 0,79 кг Са-цикламата с 79,0 сахарного песка, добавляют 2,1 г камеди и 175 мл 90%-ного спирта. Сушат, прессуют, измельчают до размеров частичек сахарного песка и перемешивают, затем его с 44,2 кг тростникового сахара до гомог. состояния.

79522 П. Способ санитарной обработки кухонной и столовой посуды. Стернс (Method of sanitizing culinary utensils and tableware. Stearns George A.). [George Stearns Chemical Corp.]. Пат. США 2766151, 9.10.56

Способ предназначается главным образом для мытья и быстрого обеззараживания посуды в предприятиях общественного питания и осуществляется, в зависимости от степени загрязнения, в 3 или 2 приема. В первом случае для удаления жирных и других загрязнений посуду сначала погружают в щел. р-р и, если необходимо, очищают щетками; затем обрабатывают не раздражающим кожу р-ром органич. к-ты (преимущественно лимонной) при pH 3,5—5,5 (лучше 4,0—5,0), после чего, не удаляя оставшейся на стенках пленки предыдущего р-ра, посуду погружают в бактерицидный р-р хлорамина Т (N-натрий-N-хлор-толуолсульфонамид), поддерживаемый, с помощью буфера, при pH ~ 8,2 (от 7,7 до 8,5). В случае применения 2 ступеней обработки исключают погружение в щел. р-р. По окончании обработки посуда осушается без применения полотенца путем стекания с нее жидкости.

См. также раздел *Техническая биохимия* (выпуск Биологическая химия) и рефераты: Гистогич. определение жира в вареной колбасе 31374Бх. Определение жирных к-т в масле 31379Бх. Влияние кормов на качество масла 31420Бх. Хим. состав молока 31423Бх, 31436Бх. Применение электрофореза на бумаге для исследования белков сыворотки молока 30179Бх. Определение влажности, белков, жиров и воды в икре трески 30780Бх. Хроматографич. метод определения перегоняющихся к-т в папиросном дыме 77361. Устройство для хлорирования воды 78114

79524. Развитие пластических масс. Дюбуа (L'évolution des plastiques. Dubois Pierre), France-ind., 1957, 4, № 26, 29, 31—34 (франц.)

Краткий обзор пластмасс (П), выпускаемых в настоящее время. Приведены данные о произ-ве и потреблении П во Франции за 1952—1955 гг. (объем произ-ва увеличился в 3 раза и составил в 1955 г. 96 245 т), а также об экспорте и импорте П и изделий из них. Дан перечень важнейших французских фирм, выпускающих П, и показан уд. расход (в %) полупродуктов для изготовления различных изделий из пластмасс.

С. Иоф

79525. Пластмассы в 1956 г. Моретти (Le materie plastiche nel 1956. Moretti G.), Materie plast., 1957, 23, № 12, 951—963 (итал.)

Данные о произ-ве пластмасс в США, Англии, ФРГ, ГДР, Франции и Италии в 1950—1956 гг., динамике роста потребления пластмасс в Италии за 1950—1956 гг., выпуске важнейших типов пластмасс на основе продуктов поликонденсации, полимеризации и производных целлюлозы в 1956 г. по тем же странам.

Л. Песин
79526. Конференция по пластмассам 11—17 июля 1957 г. в Лондоне. Бонвичини, Корсо (British plastics convention. 11—17 luglio 1957. Olympia (London). Bonvicini A., Corso C.), Materie plast., 1957, 23, № 12, 988—994 (итал.)

Кратко описаны сообщения по вопросам синтеза и свойства полиолефинов, свойств поливинилхлоридных пластиков различных рецептур, свойств и применения стеклопластиков и конструкций современного оборудования для переработки пластмасс шприцеванием, литьем под давлением и прессованием.

Л. Песин
79527. Химия пластических масс. Бидербик (Chemie der Kunststoffe. Biederbick Karlheinz), Maschinenmarkt, 1957, 63, № 100, 3—6 (нем.)

Описаны строение и процессы полимеризации при изготовлении кумаронбензиденовых смол, синтез и методы полимеризации стирола, получение сульфированного сополимера стирола с дивинилбензолом. Рассмотрены синтез бутадиена и его полимеризация, а также сополимеризация со стиролом и с акрилонитрилом, синтез хлоропрена и его полимеров. Начало см. РЖХим, 1958, 62795.

С. Шишкин
79528. О действии радиоактивного облучения на высокополимеры. Крёнерт (Über die Wirkung radioaktiver Strahlung auf Hochpolymere. Kröner H.), Kunststoffe-Plastics, 1957, 4, № 1, 17—21 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 72831.
С. Шишкин
79529. Пластмассы из ацетилен. Луц (Kunststoffe aus Azetylen — vom «Chaos» zum Stoff. Lutz Hans), VDI-Nachr., 1957, 11, № 7, 3 (нем.)

Описаны методы получения C_2H_2 , переработка C_2H_2 в полиэтилен, этилбензол, стирол, полистирол, СК, р-ители, мягчители, поливинилхлорид, полиметилметакрилат и др.

Н. Кельцов
79530. Блок- и привитые полимеры на основе химических методов. Акутин М. С., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 5, 585—592

Обзор методов получения. Библ. 43 назв.

А. Вавилова
79531. Расцветки, применяемые для пластмасс. Яно, Пурасутикуссу, Japan Plast., 1957, 8, № 8, 14—18 (японск.)

Рассмотрены некоторые общие вопросы окраски пластмасс в различные цвета.

В. Иоффе
79532. Окрашивание в массе ацетилцеллюлозных прессматериалов, полистирола и полиэтилена. — (La colorazione in massa delle resine da stampaggio di acetilcellulosa polistirolo e polietilene.), Poliplasti, 1957, 5, № 23, 28—30 (итал.)

79533. Трение пластмасс. Ланцавеккья (L'attrito nelle materie plastiche. Lanzavecchia G.), Materie plast., 1957, 23, № 11, 884—893 (итал.)

Обзор. Рассмотрены современные данные зависимости между коэф. трения (КТ) пластмасс, скоростью вращения и нагрузкой, влияния на КТ т-ры и смазки, методы определения КТ; соображения о связи между КТ, хим. строением и макромолекулярной структурой высокополимеров. Библ. 53 назв.

Л. Песин
79534. Пластмассы в промышленности. Циккель (Kunststoffe in der Industrie. Zickel H.), Industrie-kurier Wochenausg. Techn. und Forsch., 1957, 10, № 46, 621—622 (нем.)

Около 25% продукции пром-сти пластмасс применяются в машино-, авто-, судостроении, электротехнике, точной механике, оптике и в металлообработке и ~ 75% для произ-ва предметов широкого потребления

С. Иоффе
79535. Пластмассы в машиностроении. Фулон (Kunststoffe in der Maschinenindustrie. Foulon A.), Maschinenmarkt, 1957, 63, № 100, 16 (нем.)

Пластмассы широко применяют в машино- и аппаратостроении для изготовления отдельных элементов или их частей (труб, зубчатых колес, подшипников и т. д.), а также для защиты от коррозии в виде лаков и футеровок.

С. Перлин
79536. Подшипники из пластмасс. Сумия, Киндзюку, Metals, 1957, 27, № 11, 879—884 (японск.)

Пластмассы (полиамиды, фенольные пластмассы, фторопласты и др.), имеющие небольшой уд. вес, малый коэф. трения и малую истираемость, широко применяют для изготовления подшипников. Рассмотрено влияние условий эксплуатации (давления, скорости и др.) на механич. прочность подшипников из пластмасс.

В. Иоффе
79537. Применение пластмасс в самолетостроении. Фулон (Materiali plastici nell'industria aeronautica. Foulon A.), Poliplasti, 1957, 5, № 23, 27 (итал.)

В самолетостроении применяют слоистые фенопласты в качестве конструкционного материала, полиэфирные стеклопластики и акриловые лаки в теплоуправляющих устройствах, винилбутираль в качестве амортизатора и стабилизатора, в ряде узлов применяют кремнийорганич. каучуки, практически не изменяющие свои эластич. свойства в интервале т-р от 260 до —85°, теплостойкие и электроизоляционные кремнийорганич. смолы и клеи применяют для покрытия стеклотканей, для склейки слюды со стеклом, в ракетостроении и др. В новой модели самолета «Convair 340» внутренняя отделка самолета — облицовка стен, сиденья, багажники, осветительная арматура, туалеты, буферы, кабины и др. — выполнены из пластмасс, общий вес которых достигает 450 кг (3,5% от общего веса самолета).

Л. Песин
79538. Самозасасывающий насос из пластмасс для фильтрации растворов. — (Eine neuartige selbstansaugende Pumpe aus Kunststoff zum Filtrieren von elektroplastischen Lösungen.), Schweiz. techn. Z., 1957, 54, № 43—44, 948 (нем.)

Кратко описан насос из пластич. материалов для фильтрации различных р-ров и агрессивных жидкостей.

В. Лаппин
79539. Уплотнения из пластмасс для глубокого вакуума. Применение в высоковакуумной аппаратуре уплотнительного устройства (типа) Вильсона для передачи механического движения и монтажа канализации. Шайу, Олетт (Joints plastiques pour vide poussé. Utilisation dans les appareils à vide poussé d'un joint industriel de type Wilson pour la transmission des mouvements mécaniques et le montage des canalisations. Chaillou A., Olette M.), Vide, 1957, 12, № 71, 383—394 (франц.)

Описаны и критически рассмотрены различные уплотнительные устройства.

Л. Песин
79540. Развитие производства пленок для упаковки текстиля и других изделий. Кларк (Development of film packaging industry — a textile story. Clark Edith J.), Canad. Text. J., 1957, 74, № 20, 31—33 (англ.)

Обзор истории развития произ-ва и характеристика свойств: целлофана, ацетилцеллюлозы, полиофила, пленок из полиэтилена, сарана из винилиденхлорида, вятафила из виниловой смолы и майлара из полиэфиров.

Н. Цветков

79541. Исследование пластмасс с помощью ультразвука по импульсному способу. Грабендёрфер (Untersuchung an Kunststoffen mit Ultraschall nach dem Impulsverfahren. Grabendorfer W.), Gummi und Asbest, 1957, 10, № 10, 544, 546, 548 (нем.)

Ультразвуковая дефектоскопия, применяемая в основном по отношению к металлам, может быть использована также для обнаружения дефектов (Д) (раковин, пор, посторонних включений и трещин) в пластмассах. Описан «импульсно-отражательный способ», которым можно обнаруживать Д в изделиях, имеющих простейшую конфигурацию (стержни, листы и т. д.). По шкале экрана прибора непосредственно отсчитывают положение дефектного места (глубина удаления от поверхности). Применение прибора связано с трудностями в случаях испытания материалов, обладающих высокой абсорбцией или сложной конфигурацией. Кроме определения Д ультразвуковой метод можно применять для измерения некоторых констант пластмасс, напр., модуля упругости. На экране прибора с достаточной точностью непрерывно отсчитывается скорость звука, по которой можно определить конечную точку отверждения жидкой пластмассы (по скачку скорости звука). С. Шишкин

79542. Определение точки размягчения пластмасс по Вика. Стивенсон, Уилбурн (The Vicat softening point test for plastics. Stephenson C. E., Willbourn A. H.), ASTM Bull., 1957, № 244, 28—31 (англ.)

Рассмотрено определение точки размягчения пластмасс по измененному методу Вика, при котором применяют меньшую нагрузку (1 кг) и нагревание производят жидкой средой (трансформаторное масло). Для испытания применяют образцы с площадью $2,4 \text{ см}^2$ и толщиной 3,2—6,4 мм; т-ру при этом поднимают равномерно (50° в час). За т-ру размягчения принимают т-ру, при которой достигается углубление 1,0 мм. Для характеристики скорости размягчения материала при повышении т-ры определяют т-ру, при которой углубление составляет 0,1 мм и таким образом устанавливают интервал размягчения. Присутствие остаточного мономера и влаги в образцах приводит к снижению т-ры размягчения (наличие 1% влаги в полиметилметакрилате понижает т-ру размягчения на $7-8^\circ$). Приведены данные по измерению т-ры размягчения полиметилметакрилата, поливинилхлорида, ацетилцеллюлозы, полиэтилена, нейлона и других материалов и рассмотрено влияние структуры полимера при определении т-ры размягчения по предлагаемому методу. В. Лапшин

79543. Испытание термостабильности виниловых композиций, предназначенных для каландрования. Химлер, Ниссел (Heat stability test for vinyl calendaring compounds. Himmler G. G., Nissel F. R.), Plastics, Technol., 1957, 3, № 4, 280—282, 286 (англ.)

Предложено определять термостабильность виниловых композиций для пленок и листового материала в условиях, воспроизводящих производственные. Определение проводят при вальцевании материала на лабораторных высокоскоростных вальцах ($50,6 \text{ м/мин}$). Образцы отбирают спец. щипцами непосредственно с вальцев через определенные промежутки времени. Графически показана зависимость т-ры вальцуемой композиции от скорости движения вальцев и зависимость термостабильности от содержания различных стабилизаторов и пластификаторов. Л. Чернина

79544. Метод определения степени ориентации пластмассовых пленок пробой на усадку при повышенной температуре. Бюланд (Method att fastställa orienteringsgraden hos plastfilmer genom krympropp vid

förhöjd temperatur. Bylund Ake), Plastvärlden, 1957, 7, № 7—8, 380—381 (шведск.)

Определение степени ориентации пленок проводят в глицериновой бане при 100, 105, 110, 115, 120 и 125° . Установлено: усадка растет сначала с т-рой (обычно до 115°), затем остается постоянной. Степень ориентации пленок определяли, исходя из максим. величины усадки. Л. Песин

79545. Растрескивание полиэтилена при напряжении и действие химических реагентов. Кауфманн (Environmental stress cracking of ethylene plastics. Kaufmann Kenneth A.), Mod. Plastics, 1957, 34, № 6, 146, 148, 232 (англ.)

Описан метод испытания для определения восприимчивости полиэтилена к растрескиванию при определенных условиях напряжения и действие хим. реагентов. Изогнутый образец (О), имеющий контролируемый дефект на одной стороне О, подвергают действию активного реагента. О размером $38,1 \pm 2,54 \times 12,7 \pm 0,76 \text{ мм}$ вырезают спец. штампом и затем в середине О спец. ножом наносят прорезь длиной $19 \pm 0,127 \text{ мм}$ и глубиной 0,508—0,635 мм. Затем Огибают на спец. оправке и зажимают в держателе. В таком виде О помещают в стеклянную трубку, в которой находится алкиларилполиэтиленгликоль. Трубку помещают в баню с т-рой $50 \pm 0,5^\circ$ и устанавливают время, в течение которого появится растрескивание для 50% испытуемых О. Перед испытанием О подвергают кондиционированию. В. Лапшин

79546. Об определении водопоглощения непластиков. Неринг (Über die Bestimmung der Wasseraufnahme von Schaumstoffen. Nehring O.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 11, 414—417 (нем.)

Рассмотрены вопросы, связанные с изготовлением образцов, удалением воды с поверхности образцов и др. Л. Песин

79547. Определение сухого остатка в клеях на основе мочевиноформальдегидных смол. Чанетти, Кораци (Sulla determinazione del residuo secco negli adesivi a base ureica. Cianetti Elvio, Corazzi Lucia), Rassegna chim., 1957, 9, № 3, 9—13 (итал.)

Из проверенных методов определения сухого остатка в клеях путем высаживания NH_4OH , CH_3COOH (конц.; разб. H_2O 1:1 и 1:3), NaOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OH и высушиванием при 50, 100, 150 и 200° , наиболее надежным оказался способ высушивания в термостате при $100 \pm 1^\circ$ в течение 4,5 час. Л. Песин

79548. Полиолефины — новый класс пластмасс. Штёкхерт (Polyolefiner — en ny plastfamilj. Stoeckert Klaus), Plastvärlden, 1957, 7, № 9, 400, 403—404, 406 (шведск.)

Обзор свойств, методов получения, переработки в изделия и применения полиэтилена (высокого и низкого давления), а также свойств изотактического и атактического полипропилена и полиизобутилена. Л. Песин

79549. Начало производства полиэтилена в Японии. Кумэ Тайдзо, Парасутиккусу, Japan Plast., 1957, 8, № 12, 20—27 (японск.)

Кратко рассмотрена история открытия полиэтилена (I) и современное состояние произ-ва его в США. Указаны основные методы полимеризации этилена. Подробно описаны исследовательские работы, проводившиеся в Японии по полимеризации этилена, а также принципиальная схема получения I высокого давления, которая будет осуществлена на одном из заводов Японии. В. Иоффе

79550. Открытие нового завода по производству полиэтилена компанией Carbide Chemicals. Аллан (Carbide chemicals opens new plant for polyethylene. Allan A. A.), Canad. Plast., 1957, Oct., 34—37, 46, 50 (англ.)

Описан в общих чертах 3-д по произ-ву полиэтилена высокого давления и других производных этилена. См. также РЖХим, 1958, 48693. С. Перлин

79551. Радиация и ее возможное применение для получения полимеров этилена. Санчо (Las radiaciones y su posible aplicación para la obtención de polímeros del etileno. Sancho Jose), Rev. plast., 1957, 8, № 47, 273—277 (исп.)

В условиях Испании весьма перспективен метод полимеризации этилена облучением его γ -лучами (источник радиации Co^{60}) при давлении 200 ат и т-ре 200°. Кроме полиэтилена этим способом можно получать и сополимеры этилена (блок-полимеры).

Л. Песин

79552. Деформация полиэтилена при растяжении и направлении его молекул. Кодзима (Kojima Koheji), Дзайрб сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1957, 6, № 45, 431—433 (японск.; рез. англ.)

Исследована деформация (Д) образцов полиэтилена при растяжении при т-рах между 8 и 80°. Установлено, что кривые напряжение-логарифм Д имеют три прямые линии для значений Д от 0—5%; 15—65% и свыше 65% и кривую линию для Д 5—15%. Эти области Д не зависят от т-ры опыта, но напряжение течения, соответствующее определенной Д, уменьшается с повышением т-ры. Ориентация молекул в пластических деформированных образцах была отмечена из рентгенограмм. Направление осей молекул приближается к направлению растяжения: угол между направлением растяжения и осями молекул уменьшается пропорционально логарифму Д. Отмечено, что исходя из рентгенограмм, оси молекул в аморфной области ориентированы также в направлении растяжения.

Из резюме автора

79553. Новые пластмассовые пленки. Сакураути Микио, Пурасутиккусу, Japan Plast., 1957, 8, № 10, 41—42 (японск.)

Описаны свойства облученной полиэтиленовой пленки, выпускаемой кампанией General Electric (США) под торговыми марками Irgathen, и области ее применения (упаковка, конденсаторная пленка, кабельная изоляция и др.). В. Иоффе

79554. Применение пластмассовых пленок в строительстве. Эвелт (Kunststoff-Folien im Bauwesen unter besonderer Berücksichtigung des Einsatzes in der Bautechnik und auf der Baustelle. Evelt K.), Kunststoff-Rundschau, 1957, 4, № 10, 438, 440—441 (нем.)

Полиэтиленовую пленку (ПП), изготовленную без пластификатора, можно применять на воздухе при т-рах от —60 до 80°; она водонепроницаема, гидрофобна и обладает высокой непроницаемостью к парам воды, пропускает кислород и CO_2 ; по горючести она сходна с тугоплавкими восками, а прожоги от искр (при сварке) легко можно заклеивать; изоляционная способность пленки составляет 0,26 ккал/м·час·град. ПП применяют: для покрытия свежесобетонированных поверхностей; в качестве прослойки между деревянной опалубкой и бетоном; для защиты от проникновения влаги из подвальных этажей; для зашивания оконных и дверных проемов и покрытия строительных материалов, машин и оборудования в ненастную погоду и зимнее время; для защиты кровли от воздействия влаги и коррозии. Наряду с ПП выпускают пленку под маркой «Hostaphan» с прочностью на разрыв до 20 гк/мм², при удлинении 100%. Под маркой «Duban» выпускают пленку, обклеиваемую с двух сторон битумной бумагой и применяемую в качестве гидроизоляции при каменной кладке. С. Иоффе

79555. Бутыли из полиэтилена для транспортировки жидкостей и для отстойников. Андре (Polyäthylen

für Transport- und Standgefäße. Andree Kurt), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 12, 3 (нем.)

Из полиэтилена изготавливают бутылки емк. 10, 25, 55 и 60 л. В процессе изготовления в нижней части бутылки делается отверстие с резьбой для ввинчивания крана. При транспортировке жидкости отверстие бутылки закрывают пробкой, а при применении бутылки в качестве отстойника ввинчивают кран. С. Иоффе

79556. Полиэтилен и полипропилен. Имото, Тайдзин таймусу, 1957, 27, № 7, 2—6 (японск.)

Кратко рассмотрены процессы полимеризации этилена и пропилена в присутствии металлоорганических катализаторов, напр. $Al(C_2H_5)_3$, $TiCl_4$ и др. В. Иоффе

79557. Полипропилен — «моплен». Коппа-Цуккари (Nueva materia plástica: el polipropileno o mopen. Coppa-Zuccari Giovanni), Ion, 1957, 17, № 192, 363—365, 417 (исп.)

Выпущено 2 типа полипропилена («моплен» (М)): тип 1 (с мол. весом и вязкостью расплава меньшей, чем у типа 2), применяемый для изготовления пленки методом шприцевания и различной тары литьем под давлением; тип 2, рекомендуемый для переработки в изделия методами литья под давлением, пресования и шприцевания. Предел прочности на разрыв (кг/см²) у М типа 2320—380 у М типа 1300—350, все другие показатели примерно одинаковые: удлинение при разрыве 500—700%, т. пл. 164—170°, электр. прочность 30—32 кв/мм, твердость по Роквеллу 90—95 для типа 1 и 85—90 для типа 2. М обладает высокой ударной прочностью, практически нулевым водопоглощением и хорошо противостоит действию конц. к-т, в частности 94%-ной HNO_3 и 98%-ной H_2SO_4 . При переработке М методом литья под давлением т-ру можно варьировать от 220 до 280°, давление от 700 до 1200 кг/см²; при шприцевании длина червяка должна быть в 15—18 раз больше его диаметра, т-ра 170—190° от средней части до конца червячного пресса и 200—220° у головки (мундштука) пресса; при переработке М прямым пресованием рекомендуется т-ра 200—230° и давл. 100—150 кг/см². Для получения изделий методом центробежного литья применяют порошкообразный М. Сварку узлов и изделий из М производят приборами, применяемыми при сварке поливинилхлоридных и полиэтиленовых пластиков и т-ре инертного газа 220°. Одно из основных применений М — трубы для транспортировки жидкостей и газов при повышенных т-рах, тара, выдерживающая стерилизацию кипящей водой, изделия сантехники для жилищного строительства и др. Л. Песин

79558. Получение низкомолекулярного полиизобутилена (П-20). Муллин М. А., Савостин А. П., Аносов В. И., Каучук и резина, 1957, № 8, 27—30

Проведенными исследованиями установлена возможность получения полиизобутилена со средним мол. весом (15000—25000) в р-ре жидкого этилена с применением катализаторов (трехфтористый бор, хлористый алюминий) и регуляторов полимеризации мол. веса (диизобутилен, диизобутиленовая фракция, гексилан и др.) и установлена их оптимальная конц-ия. Предложен ряд эффективных сокатализаторов (спирты, к-ты) и разработана рецептура, позволяющая управлять непрерывным процессом полимеризации изобутилена в среде кипящего этилена. А. Вавилова

79559. Завод по производству сополимеров стирола в Ньюпорте. — (High styrene polymer plant at Newport.), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 12, 1051 (англ.)

Кратко описано произ-во эмульсионных сополимеров стирола (I) и бутадиена марок «Fred-50» (50% I) и «Fred-85» (85% I). Объем произ-ва 4 тыс. т в год. Л. Чернина

79560. Исследование процесса суспензионной полимеризации стирола, Берлин А. А., Гильман И. М., Хим. пром-сть, 1957, № 8, 449—452

В качестве стабилизаторов суспензионной полимеризации стирола (I) наиболее пригодны частично ацелированный поливинилловый спирт (II) и каратениат Na в кол-ве 0,2—0,5% от веса мономера. На стойкость суспензии влияет кол-во ацетатных групп в II и мало влияет его мол. вес. Лучшая стабилизация суспензии II происходит в слабодиссоциирующей (pH 4—6) среде. В атмосфере CO₂ наблюдалось снижение мол. веса (МВ) полимера и уменьшение выхода. Наиболее пригодными инициаторами являются перекись бензоила, гидроперекиси изопропилбензола и третичного бутила, добавляемые в кол-ве 0,5—5%. Проведение суспензионной полимеризации в присутствии окислительно-восстановительных систем гидроперекиси дает эффект в случае изопропил бензола и оказывается практически неэффективным при применении перекиси бензоила. Добавки блочного или эмульсионного полистирола сокращают время полимеризации и увеличивают МВ в 1,5 раза. Добавки форполимера активируют процесс даже в отсутствие инициаторов и повышают МВ в 4 раза. Предлагается проводить блочно-суспензионную полимеризацию I путем полимеризации форполимера I в водн. суспензии. Полученный гранулярный полимер хорошо окрашивается и пригоден для литья и пресования. По своим физ.-мех. свойствам полимер не уступает блочному, а по диэлектрич. показателю превосходит эмульсионный. В. Лебедев

79561. Завод по производству поливинилхлорида в Аргентине. Гарсия (Una planta de policloruro de vinilo para la Argentina. Garcia Ronón), Plásticos, 1957, 5, № 23, 36—43, 62, 66 (исп.)

Запроектировано строительство з-да по производству поливинилхлорида (I) из ацетилена, полимеризации I и изготовлению широкого ассортимента поливинилхлоридных пластиков, общей мощностью (в расчете на полимер) 3000 т в год, в том числе пластика (в расчете на полимер) 2000 т в год. Предполагается, что проектируемый з-д будет сдан в эксплуатацию в 1960 г.

79562. Влияние состава поливинилхлоридных композиций на условия их переработки в изделия. Хаммонд (The influence of formulation on the processing of P. V. C. compositions. Hammond B.), Kunststoffe Plastics, 1957, 4, № 2, 135—143 (англ.)

Рассмотрены и графически изображены свойства готовых изделий и изменения характеристик технологич. произ-ва их (смешения, каландрования, экструзии, распределения пасты по поверхности и т. д.) в зависимости от состава поливинилхлоридных композиций (способа получения и характеристики полимера, кол-ва винилацетата в сополимере, а также применяемого пластификатора, наполнителя, стабилизатора и других ингредиентов). Л. Чернина

79563. Особенности излома при ползучести непластифицированного поливинилхлорида. Суэдава, Ходзэ, Сакамото (Suezawa Yoshitada, Hojo Hidemitsu, Sakamoto Sukehiko), Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1957, 6, № 45, 434—439 (японск.; рез. англ.)

Исследована ползучесть при растяжении непластифицированного поливинилхлорида на образцах, взятых из труб, при нескольких т-рах ниже т-ры стеклования. Полученная диаграмма температура — напряжение излома имеет четыре характерные области, разделенные тремя прямыми линиями, начинающимися от 80°. Предполагается, что каждая область указывает на различный механизм излома. Обсужден механизм излома. Механизм образования шейки исследовался с помощью

рентгенограмм, электронного микроскопа, измерений плотности и твердости. Рассмотрено влияние остаточных напряжений до и после отжига образцов.

79564. Применение жесткого поливинилхлорида для изготовления труб. Шаул, Бикман (Reheis finds rigid PVC piping best for corrosives. Schaul J. S., Jr, Beckman Stewart M.), Chem. Process., 1957, 20, № 3, 16—17, 22 (англ.)

Сообщение о применении стойких к загрязнениям труб из поливинилхлорида, непластифицированного (большая химстойкость) и пластифицированного (большая прочность на удар) в произ-ве х. ч. гидроокиси алюминия фирмой Reheis. Л. Чернина

79565. О применении пластмассовых водопроводных труб для питьевой воды. Мюллер, Шварц (Über die Verwendung von Kunststoffrohren in Trinkwasserleitungen. Müller Adelheid, Schwartz W.), Kunststoffe, 1957, 47, № 10, 583—584, 585—588 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Так как обычные хим., физ. и медико-бактериологич. методы исследования воды недостаточны для точного ответа на вопрос о возможности применения водопроводных труб из пластмасс с биологич. и, в частности, микробиологич. точки зрения, разработали новые методы испытания для установления их микробиологич. коррозии, исходя из особенностей пластмассовых труб. Опыты проводили на водопроводной станции с трубами из различных марок поливинилхлорида (тривидур, динадур, винидур) одновременно с контрольными испытаниями металлич. труб. На основе проведенных исследований предлагается установить биологич. характеристику пластмассовых труб в зависимости от условий их произ-ва. С. Иофе

79566. Применение виниловых пластиков в обувном деле. Шоу (The use of vinyl plastics in shoemaking. Shaw T.), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 9, 791—792 (англ.)

В обувном произ-ве применяют трикотажную ткань, покрытую поливинилхлоридным пластиком, паронепроницаемый текстильнополивинилхлоридный материал, поливинилхлоридный пластикат, припрессованный к коже в качестве отделочного материала. Выпущены литьевые машины низкого давления для формования сандалий. Получили защитные лаки, предохраняющие обувные заготовки от загрязнения в процессе произ-ва и при удалении их сообщающие обуви высокий блеск и т. д. Л. Песин

79567. Трубы из политетрафторэтилена для транспортировки брома. Уэйермаллер, Шлаудт (Bromine not too tough for Teflon pipe. Weyermuller Gordon, Schlaudt C. A.), Chem. Process., 1957, 20, № 4, 132—133 (англ.)

Описано применение труб и их преимущества. Л. Чернина

79568. Органическое стекло повышенной теплостойкости на основе сополимеров метилметакрилата и метакриловой кислоты. Милицкова Е. А., Лосев И. П., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 5, 663—665

Синтезированы сополимеры на основе метилметакрилата (I) и метакриловой к-ты (II), обладающие повышенной теплостойкостью (131—144°) по сравнению с чистым полиметилметакрилатом (120°); введение пластификатора (дибутилфталата) в органич. стекло снижает теплостойкость и способствует появлению микротрещин. В присутствии 0,02% перекиси бензоила получают органич. стекло с 5, 10, 15 и 20% II по отношению к I. Такое органич. стекло обладает сильной адгезией к силикатному стеклу (ее устраняют покрытием рабочей поверхности последнего гидрофобной

кленной кремнийорганич. соединений), растворяется в ацетоне и лишь медленно набухает в дихлорэтаноле.

А. Вавилова

79569. Полиметилметакрилаты — промышленные материалы. Вейсерт (Polymethacrylate als Werkstoffe. Weisert P.), Techn. Rundschau, 1957, 49, № 43, 9—11, 13, 15 (нем.)

Приведены краткие сведения о сырье для полиметилметакрилатов (I), способах получения I, физ.-мех. свойства I при 20° и при повышенных т-рах. Указаны условия механич. обработки I: сверления, точения, фрезерования, строгания, пиления, шлифовки и полировки. Даны примеры применения I для изготовления различных видов изделий, осветительной аппаратуры и в строительной технике.

С. Иофе

79570. Пластик Piacryl IM. Хеникке (Piacryl IM — ein neuer Werkstoff. Hennicke A.), Dtsch. Stomatol., 1957, 7, № 6, 363—367 (нем.)

В ГДР разработан пластик Piacryl IM — паста на основе мономера и полиметилметакрилата, катализатора и ускорителя. Полимеризация проходит при 20—30°. Piacryl IM применяется для зубопротезных работ.

Л. Песин

79571. Характеристики некоторых светотехнических органических стекол. Калинина С. П., Ксенитская Л. Г., Хазанов В. С., Светотехника, 1957, № 12, 16—19

В результате исследования фотометрич. и некоторых физ. характеристик группы светотехнич. органич. стекол, отличающихся составом и условиями полимеризации, установлено, что органич. стекло может с успехом заменить применяющиеся в настоящее время силикатные молочные и матированные стекла.

А. Вавилова

79572. Самотвердеющие пластические массы на основе акрилатов. Орский И. Н., Материалы по обмену опытом и научн. достиж. в мед. пром-сти, 1957, № 6(25), 108—109

Получены новые самотвердеющие пластмассы АСТ-1 и АСТ-2, причем последняя вследствие содержания в ней полистирола имеет лучшие адгезионные свойства, требует меньшее кол-во мономера, при замешивании дает меньшую усадку, что имеет особое значение при ее использовании в качестве plombировочного материала. Фармакологич. комитетом и Технич. комитетом М-ва здравоохранения СССР разрешено применение АСТ-1 и АСТ-2 в стоматологич. практике. Указаны перспективы применения самотвердеющих пластмасс в различных областях машиностроения (при изготовлении прессформ, для быстрого получения отпечатков, слепков и т. д.).

А. Вавилова

79573. Безшовные полы из пластмасс. Симон (Les sols plastiques sans joint. Simon L.), Offic. droguerie, 1957, 9, № 89, 97, 99, 101, 103—104 (франц.)

Полы (П) из пластмасс изготавливают двух типов: из композиции без цемента (Ц) и с Ц. Оба типа изготавливают на основе эмульсий из поливинилацетата (эмульсия 6000, 56% конц-ии, непластифицированная; эмульсия 5425, 54% конц-ии, пластифицированная бутилфталатом). Типовой состав композиции П без Ц: эмульсия 5425—5446 кг, наполнитель (Н) и краситель (К) 46 кг, вода 8 кг. В качестве Н применяют: тонкий кварцевый песок, молотый мел или мрамор, каолин, тальк, шиферный порошок, коротковолокнистый асбест, порошкообразную пробку и др. В качестве К — окислы железа или хрома, сажу и др. П без Ц изготавливают целиком на з-де и доставляются в готовом к употреблению виде на строительную площадку. П укладывают на чистую ровную поверхность из дерева или бетона слоями, толщиной ≤ 3 мм, каждый из которых сушится в течение 1—2 дней. Приведены рецептуры и технич. характеристики П без Ц, и с Ц. Эти П можно мыть

водой или щелочами, но они портятся от р-рителей (спиртов, кетонов, эфиров, ароматич. углеводов и др.). П с Ц широко применяют во флоте (хорошо заглушают ударный шум, обладают хорошей тепловой изоляцией и негорючи).

С. Иофе

79574. Термореактивные пластмассы для моделей, подлежащих исследованию поляризационно-оптическим методом. Сообщение I. Краевой эффект термореактивных смол. Выбор составляющих смолу реагентов. Зуев Б. М., Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. хим. н., 1957, № 4, 141—151

Исследован процесс образования краевого эффекта времени в алкидных смолах. Изучены оптико-мех. свойства алкидных смол и установлено влияние на них гигроскопичности входящих в смолу компонентов. Выяснено, что пентаэритритомалеиновые смолы подобно глифталевым могут быть использованы при изготовлении плоских моделей. Коэф. качества пентаэритритомалеиновой смолы выше глифталевой. Изготовлен новый тип пластмассы стиролалкидного вида с присадкой полиэфиров на основе пентаэритрита с высокими оптико-мех. характеристиками, пригодный для моделирования плоских и объемных задач теории упругости по методу замораживания. При длительном хранении модели последняя сохраняет первоначальную картину полос. Краевой эффект мал и практически не влияет на результаты исследования.

А. Вавилова

79575. Обзор по применению эпоксидных смол в Австралии. Гиллам (A survey of epoxy resin applications in Australia. Gillam N. W.), Austral. Plast., 1957, 13, № 149, 21—22 (англ.)

Описано применение эпоксидных смол в электропро-м-сти, машиностроении и для покрытий.

Л. Чернина

79576. Новый полиэфир — лавсан. Сибгатуллин А. Х., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 8, 36—39

Поликонденсацией диметилового эфира терефталевой к-ты с этиленгликолем получен новый полиэфир — лавсан (I) — термопластик. Смола кремового цвета; т. пл. 251—256°. I не растворяется в органич. р-рителях (за исключением горячего крезоло) и стойка к действию слабых р-ров к-т и щелочей при ~ 20°. У I диэлектрич. проницаемость, равная 3,2, не изменяется в пределах частот до 50 мГц при т-рах до 180° и лишь несколько снижается при т-рах от —30 до —60°. I применяют для изготовления прочного и дешевого (в 10—15 раз дешевле натурального шелка) хирургич. шовного материала, вызывающего незначительную тканевую р-цию, имеющего тенденцию к рассасыванию и хорошо стерилизующегося, а также для целей остеосинтеза, в качестве изоляционного материала и может заменять детали, изготавливаемые из пресспорошков К-211-3, К-21-22, фенолита-2 и др. А. В.

79577. Составы полиэфирных пресскомпозиций.

Креншоу (Formulating polyester premix moulding compounds. Crenshaw John B.), Reinforced Plast., 1957, 2, № 3, 12—16 (англ.)

Рассмотрены требования к материалам и методам, применяемым в промышленном произ-ве полиэфирных пресскомпозиций. Испытаны некоторые типичные полиэфирные пресскомпозиции различных назначений и внесены коррективы как в процесс их изготовления на разных стадиях (смешение, хранение, предварительное формование), так и в рецептуры и в свойства конечного продукта. Напр., для деталей невысокой механич. прочности (воздуховоды) рекомендуется как наилучший и дешевый компаунд, содержащий 30% смолы с винилтолуолом, 7,5% волокна сизаля и 2,5% стекловолокна в качестве усилителей, и 30% парогоновой глины, 10% каолина и 3% талька в качестве наполнителя.

Л. Петрова

79578. Использование древесного креозота в производстве пластмасс и лаков. Афанасьев Б. Н., Тр. Свердл. с.-х. ин-та, 1957, 1, 355—358

Технический креозот (фракции 180—205° и 205—220°) конденсировали с формальдегидом в присутствии щел. (NH_3) или кислотного (HCl) катализаторов. Полученные смолы медленно полимеризуются при 160° с добавкой 10% уротропина. По электрич. свойствам (уд. поверхностное сопротивление 10^{13} — 10^{14} ом) и пробивным напряжениям смоляные пленки соответствуют хорошим изоляционным лакам; водостойкость пленок удовлетворительная. Указано, что смолы на основе креозота вполне применимы для изготовления пластмасс и могут быть использованы вместо бакелита и бакелитового лака. А. Вавилова

79579. Влияние удельного давления прессования, гранулометрического состава и температуры на таблеттируемость фенолформальдегидных пресспорошков. Салазкин К. А., Тр. Моск. ин-та хим. машиностр., 1957, 11, 23—32

Испытанием таблеток (Т) из пресспорошка К-17-2 на стандартном динамометре Шоппера с ресивером установлено, что при разрушении Т, спрессованных при давл. 500, 750, 1000, 1250, 1500 и 1750 кг/см^2 , происходит пластич. деформация; излом крупнозернистый; разрушение Т, спрессованных при сверхвысоких (до 5500 кг/см^2) давлениях, имеет хрупкий характер; излом мелкозернистый, материал Т монолитен. Указано, что так как увеличение прочности зависит от поверхности контакта между отдельными зернами, то крупный порошок дает менее прочные Т, чем мелкий. Найдено также, что при подогреве порошка и прессформ до т-ры 50—60° уд. давление таблеттирования может быть снижено вдвое. А. Вавилова

79580. Полиамид ролсин. — ('Ralsin' super polyamide.), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 11, 965—966 (англ.)

Описаны свойства и методы переработки в изделия полиамида ролсин (начат выпуск в Англии из касторового масла через 11-аминоундекановую к-ту) — аналогичного полиамиду рильсан, выпускаемому французской пром-стью. Л. Песин

79581. Акулон. Сибранд (Akulon. Siebrand J.), Austral. Plast., 1957, 13, № 148, 9—13 (англ.)

Приведены типы акулона (полимер ϵ -капролактама), их физ.-мех. свойства и переработка литьем под давлением. Л. Песин

79582. Окраска пластмасс. Пластмассы, перерабатываемые шприцеванием. Ими Минору, Пурасутикусу, Japan Plast., 1957, 8, № 11, 32—53 (японск.)

Рассмотрены вопросы, связанные с выбором пигментов (П) для окраски пластмасс и влияние П на свойства пластмасс, в частности, на химстойкость, оптич. свойства и др. Приведено подробное сравнение свойств П, применяемых для окраски пластмасс, перерабатываемых шприцеванием. В. Иоффе

79583. Поведение красителей в пластмассах. Девелл-Смит (Il comportamento dei colori nei materiali plastici. Deverell-Smith R.), Poliplasti, 1957, 5, № 22, 26—29 (итал.)

Склонность к выцветанию красителей (К) в пластмассах в значительной мере определяется содержанием в них пластификаторов (П). Так ацетилцеллюлозный пластик, содержащий 0,1% К и 20, 50, 60 и 80% П (смесь диметил- и диэтилфталата), через 3 месяца хранения оказался соответственно неизменившимся, почти неизменившимся, слегка выцветшим, сильно выцветшим. Степень выцветания К зависит также от растворимости его в П и от т-ры литья под давлением окрашенного термопласта. Л. Песин

79584. Использование эпоксидных соединений для стабилизации поливинилхлорида. Берлин А. А.,

Зильберман Е. Н., Рыбакова Н. А., Шаренкий А. М., Яновский Д. М., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 809

Испытано стабилизирующее действие на поливинилхлорид эпоксидных смол (Э-40, Э-6) и синтезированных низкомолекулярных смолообразных диглицидных эфиров с содержанием кислорода этиленоксидного кольца 4,5; 3,9; 4,1; 4,5%, а также 9,10 — эпоксибутилстеарата, эпосидированных касторового масла (2,8% оксиранового кислорода, йодное число 23) и китового жира (4,8% оксиранового кислорода, йодное число 21), а также Рв-соли 9,10 — эпоксистеариновой к-ты. Показано, что эпоксидные стабилизаторы значительно повышают т-ру начала дегидрохлорирования (Д), увеличивают время до начала Д и уменьшают скорость Д. Применение различных типов эпоксидных соединений и их композиций с силикатом Рв повышает временное сопротивление растяжению, а в некоторых случаях морозостойкость и светостойкость поливинилхлоридных пластикатов. А. Вавилова

79585. Применения органических соединений, содержащих Sn. Хеджес (Organotin compounds find new uses. Hedges Ernest S.), Manufact. Chemist, 1957, 28, № 1, 16—17 (англ.)

Соединения дибутилолова (лаураты и малеаты) являются хорошими стабилизаторами для поливинилхлорида, для синтетич. хлорированных масел, хлорированного каучука, а также применяют соединения Sn в ветеринарии для борьбы с паразитами, в с. х. для борьбы с болезнями растений, для защиты от моли шерсти и т. д. Л. Чернина

79586. Низкочастотный электро-индукционный нагрев в промышленности пластмасс. Лортон, Краск (Lavfrekvent elektrisk induktionsopvarmning for plastic-industrien. Lorton W. E., Craske M. A.), Plastic, 1957, 7, № 9, 118—127; «Legetøjs-tidende», 1957, sept. (датск.)

Обзор применения индукционного электрообогрева при переработки пластмасс (изготовление слоистых пластиков, прессование, пресслитье, литье под давлением и шприцевание). Л. Песин

79587. Гидравлическая система и течение полимера при формовании. Хан (The hydraulic system and polymer flow in molding. Hahn O. M.), S. P. R. Journal, 1957, 13, № 7, 25—29 (англ.)

Экспериментальные исследования показали, что скорость течения (СТ) полимера (П) зависит от характеристики П, конструкции нагревательного цилиндра (Ц) и прессформы и характеристики гидравлич. системы (ГС). СТ П ограничивается не только производительностью насоса, но также потерями в ГС. С увеличением т-ры П увеличивается СТ П до определенного предела, выше которого СТ не изменяется, так как в этом случае СТ П ограничена максим. гидравлич. скоростью в гидравлич. Ц. Уменьшение СТ П связано с уменьшением гидравлич. СТ и увеличением давления поршня. Давление поршня, измеряемое в течение периода заполнения формы, не является независимой переменной, а увеличивается с уменьшением т-ры П. Потери в СТ при увеличении давления являются характеристикой ГС литейной машины. Резкое увеличение потерь в гидравлич. Ц при достижении 60—65% максимально установленного давления поршня обусловлено преждевременным открытием пружинного предохранительного клапана насоса. Давление поршня, развиваемое в течение наполнения полости формы, зависит от вязкости и коэф. трения П, СТ, конструкции нагревательного Ц и прессформы. Для достижения максим. СТ необходимо стремиться к устранению утечек в ГС, что возможно при определении и анализе характеристики ГС машины. В. Лапшин

79588. Литье под давлением пластмасс. Фактор давления. Нardini (Ciclo de moldeo por inyeccion. Factor presión. Nardini César H.), Plásticos, 1957, 5, № 24, 38—41, 63 (исп.)

Изложены основные положения о принципах литья под давлением и соображения о мерах, обеспечивающих уменьшение молекулярной ориентации в отформованных изделиях. Л. Песин

79589. Литые детали из термопластов для машиностроения. Ферстер (Spritzgußteile aus thermoplastischen Kunststoffen für den Maschinenbau. Förster Franz), Masch. und Werkzeug-Europa Technik, 1957, 58, № 25, 1335—1337 (нем.)

Рассмотрены возможности применения термопластов в машиностроении; технология изготовления деталей методом литья под давлением и влияние условий литья на усадку деталей. В. Лапшин

79590. Метод оценки литых материалов на основе полиэтилена. Айминг (Method of evaluating polyethylene molding compounds. Imig C. S.), Plastics Technol., 1957, 3, № 10, 809—812 (англ.)

Оценка способности полиэтилена к формованию устанавливается на основе миним. т-ры литья, миним. цикла литья и измерений текучести в форме на спираль. В. Лапшин

79591. Процессы формования листового акрилата. Грейнер (Formungsverfahren für Acrylglas-Platten. Greiner H.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 10, 376—380, 394; Plast Serarbeiter, 1957, 8, № 8, 290—292; № 9, 333—336 (нем.)

Описаны основные трудности при формовании (Ф) деталей (Д) из органич. стекла, которые в значительной степени связаны с выбранной т-рой Ф. Обычно т-ру Ф выбирают в зависимости от т-ры материала, при которой достигают максим. удлинение. Для Д с незначительной вытяжкой т-ру Ф выбирают на 10—15° ниже этой т-ры, а для Д с большой вытяжкой Ф проводят при т-ре, соответствующей максим. удлинению. При Ф с пуансоном и формой необходимо учитывать отношение глубины, которое определяется через отношение диаметра основной плоскости к высоте Д. Для учета формы Д (цилиндрич., шаровая или конусная поверхность) определяют отношение поверхности (ОП) Д к ее основной плоскости. Установление зависимости между отношением глубины и ОП позволяет установить допустимую глубину Ф в зависимости от формы Д и метода Ф. При Ф с пуансоном и формой потери материала для Д с ОП больше 1,4 составляет 20%; при ОП меньше 1,4—10%. Максим. толщина заготовки (З) 4 мм; скорость вытяжки 40 мм/сек и давление растяжения $\leq 0,3$ кг/см². При Ф в форме давлением воздуха З подвергают чистому растяжению и максим. допустимое удлинение — 400%. Но так как растяжение происходит неравномерно по всей поверхности, то при этом методе Ф ограничивают ОП до 3. При этом методе Ф можно применять З толщиной до 8 мм; потери составляют до 40%. Давление зависит от толщины З и ОП и достигает до 10 кг/см². Метод Ф с предварительным растяжением З давлением воздуха и с последующим вакуумом дает более равномерное распределение толщины и позволяет Ф Д с ОП до 6. Толщина З ограничивает возможность равномерного прогрева и при толщинах более 5 мм может возникнуть перегрев внешней поверхности и пузыри. Потери материала при большом ОП могут достигать 40—50%. Для этого метода Ф применяют вакуум-формовочные машины, имеющие скорость вытяжки при механич. приводе 100 мм/сек и при гидравлич. 20—200 мм/сек, так как для акрилата необходимо быстрое Ф из-за уменьшения способности к растяжению при понижении т-ры. В. Лапшин

79592. Многостороннее вакуумное формование посредством негативного растяжения. Рменшнейдер (Vielseitigere Vacuum-Formung durch Negativ-Streckung. Riemenschneider Alfred), Plasterarbeiter, 1957, 8, № 11, 417—420 (нем.)

Принцип предварительной вытяжки, применяемый при формовании (Ф) в позитивных формах (ФР), применим также и для Ф изделий в негативных ФР. В этом случае сначала производят вытяжку пластич. материала механич. вдавливанием в него пуансона (П), а затем включается вакуум. Чтобы избежать охлаждения материала при предварительной вытяжке, П изготовляют из теплоизоляционного материала с тщательно обработанной поверхностью, придавая ей максим. гладкость; иногда П нагревают до 120°. Диаметр П обычно равен 70% диаметра негативной ФР, а глубина хода П — 70% общей глубины вытяжки. Для успешного Ф, кроме правильного определения соотношения между объемом ФР и П, необходимо быстрое и точное проведение последовательности операций Ф, а также удаление сжатого воздуха из пространства между формируемым материалом и стенками ФР путем отсасывания в начале операции Ф или через обратный клапан ФР для спуска давления. В. Лапшин

79593. Пластмассы. Применение текстолита в машиностроении. Руссель (Les matières plastiques. Les applications mécaniques de la «Textolite». Rousselle G.), Mach.-outil franç., 1957, 22, № 121, 165, 167 (франц.)

Обзор. Рассмотрены свойства и применение текстолита. Библ. 2 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 72422. С. Иофе

79594. Производство и перспективы развития слоистых стеклопластиков во Франции. Вергуэн (Le développement des stratifiés en France et leurs perspectives d'avenir. Vergoin M.), Ind. plast. mod., 1957, 9, № 10, 19—20 (франц.)

За первые 6 месяцев 1957 г. во Франции выпущено 1426 т стекловолокна (СВ), в том числе непрерывного СВ 1214 т и штапельного СВ 212 т. Приведено основное потребление непрерывного СВ и штапельного СВ, причем отмечено, что для электротехнич. стеклопластиков применяется 31% штапельного СВ. В настоящее время вырабатывается $\geq 350\,000$ м² стеклоткани в месяц; предполагают, что через 2—3 г. эта цифра будет доведена до 1 млн. м². С. Иофе

79595. Усталостная прочность на изгиб усиленных термореактивных слоистых пластиков. Пьюзи (Flexural fatigue strengths of reinforced thermosetting laminates. Pusey B. V.), Plastics Technol., 1957, 3, № 9, 721—726 (англ.)

Исследования усталостной прочности на изгиб (УП) эпоксидных, полиэфирных и фенольных слоистых пластиков, усиленных стеклотканью, стекломатом и бумагой, без обработки и с обработкой стеклонаполнителя хромовыми комплексами, силанами и др., и имеющих различные инертные наполнители, показали, что наилучшей УП при 10⁷ циклов обладают пластики, усиленные стеклотканью. При этом наивысшую УП (~ 1600 кг/см²) имеют фенольные пластики со стеклотканью, обработанной хромовым комплексом с добавкой кремнеорганич. в-в. При усилении стекломатом лучшую УП (~ 720 кг/см²) показывают эпоксидные пластики при обработке наполнителя хромовым комплексом. Увеличение содержания смолы в пластике снижает УП; напр., для фенольного пластика со стеклотканью, обработанной «воланом А», увеличение содержания смолы на 41% снижает УП на 13%. Л. Петрова

79596. Эпоксидные смолы и стеклопластики на их основе. Стирли (Epoxyharsen en de vervaardiging van laminates van epoxyhars en glas. Stierli R.), Plastica, 1957, 10, № 11, 806—814 (гол.)

Эпоксидные стеклопластики (ЭС) по сравнению с полиэфирными стеклопластиковыми (ПС) имеют меньшую усадку в процессе их изготовления (1—3% при холодном отверждении), меньшую пористость и меньшее водопоглощение (на 20—50% ниже), а также лучшие механич. свойства, в особенности при высоком наполнении. Показано, что при содержании стекловолокна в 70% предел прочности на изгиб (ППИ) у ЭС в сухом состоянии приблизительно на 70%, а после 10 суток выдержки в воде на 100% выше, чем у ПС. Приведены механич. свойства ЭС в сравнении с конструкционной сталью ST и Al. ЭС рекомендуется применять для изготовления труб, так как трубы из ПС не обеспечивают полной плотности.

Л. Песин

79597. Применение тонкого стеклянного волокна в технике. Хюбшер (Die Verwendung von dünnen Glasfasern in der Technik. Hübsher M.), Technik, 1957, 12, № 1, 27—32 (нем.)

Приведены состав и способ изготовления стекловолокна, применяемого в электротехнике и для изготовления стеклопластиков. Кратко описаны способы формования стеклопластиков и их применение. С. Иофе

79598. Стойкость полиэфирных смол к действию ультрафиолетовых лучей. Колон (La stabilisation des polyesters contre l'action des rayons ultraviolets. Colomb P.), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 5, 98—99 (франц.)

Рассмотрены: проблема повышения стойкости к УФ-лучам стеклопластиков на основе полиэфирных смол (ПС), причины окрашивания ПС; требования к стабилизирующим в-вам и органич. стабилизирующие в-ва для ПС. С. Иофе

79599. Пасты для прессования армированных стеклопластиков. Левин (Glass fibre reinforced doughs for press moulding. Lewin H.), Reinforced Plast., 1957, 2, № 1, 19—20 (англ.)

Для армированных стеклопластиков (СП) применяют 2 типа паст (П) — на основе полиэфирных (ПС) и фенольных смол (ФС). В П на основе ПС вводят стекловолокно длиной 6,3—19 мм в кол-ве 10—30 вес. % и наполнитель для снижения стоимости СП. Основным недостатком П является ограниченная «жизнеспособность», что вызывает необходимость смешивания П на месте их применения; в последнее время стали изготовлять П с продолжительностью жизни 5 месяцев. П на основе ФС — сухая композиция. Прессование П производят по схеме, аналогичной компрессионному или трансферному прессованию. Приведены важнейшие свойства СП из П на основе ФС и ПС (соответственно): т-ра удаления пузырей 170—185° и 150—200°; прочность на растяжение (кг/см^2) 490—630 и 420—595; степень уплотнения при прессовании 12—17 и 8—12; уд. вес 1,75 и 1,7 и т. д. П на основе ПС прессуют при 35—84 кг/см^2 , причем лучше придерживаться верхнего предела; очень простые изделия можно прессовать при 14 кг/см^2 . Для П на основе ФС лучшие результаты получают при 155—310 кг/см^2 ; получены хорошие результаты и при 35 кг/см^2 . Т-ра прессования лежит в пределах 121—166°; время отверждения для полиэфирных П 0,8—1,2 мин/см, для фенольных П 1,2 мин/см толщины. С. Иофе

79600. Клеящие вещества для таблетирования стекловолокнистых материалов. Бертон (Binders for glass preforms. Burton G. W.), S. P. E. Journal, 1957, 13, № 7, 30—32 (англ.)

Приведены требования (легкость нанесения и отверждения, дешевизна, хорошее смачивание стекловолокна (СВ), способность сочетаться с применяемой для формования смолы, достаточная прочность для предотвращения раздвижки СВ, неизменяемость окраски при отверждении), предъявляемые к клеящим

в-вам (КВ), предназначенных для формования изделий из стеклопластиков, а также наиболее широко распространенные КВ (эмульгированные полиэфирные смолы, распыливаемые алкидные смолы, акриловые смолы, целлюлозные (Ц) волокна (В), синтетич. термопластичные В). Дан состав и описан процесс изготовления полиэфирной эмульсии, которая обычно содержит 5—6% смолы и должна быть нанесена на СВ из расчета 7—8% от веса СВ. Отверждение таблеток рекомендуется проводить при 121—177° в течение 4—6 мин. в печи с циркуляцией воздуха или усиленной тягой; указаны факторы, улучшающие процесс отверждения. Распыливаемые КВ состоят в основном из спитых алкидных смол, нерастворимых в стироле и отверждаемых в присутствии катализатора при повышенных т-рах. Эмульсии их акриловых КВ отличаются большой стойкостью, требует мало тепла, применяются без катализатора и не изменяют окраски при отверждении; но их следует предохранять от замораживания. ЦВ наносятся в виде шлама на СВ; высказываются опасения, что водопоглощение стеклопластиков может повыситься от присутствия в них ЦВ. Из термопластичных синтетич. В применяют в качестве КВ дайнел, дакрон и найлон, подаваемые в намеру вместе с СВ в кол-ве 3—5% и сплавляющиеся при нагревании. Дан анализ факторов, определяющих стоимость КВ в виде эмульсий. С. Иофе

79601. Формование стеклопластиков на основе полиэфирных смол под низким давлением. Боссе, Ковес (Moldeo a baja presión de resinas poliéster armadas de fibras cortadas. Bossu Bernard, Covés Juan), Rev. plást., 1957, 8, № 48, 335—341 (исп.)

Описаны: предварительное формование заготовок изделий под давл. $\leq 5\text{--}10 \text{ кг/см}^2$ и формование заготовок волокнистого наполнителя в пастообразном состоянии, с последующей пропиткой их связующим под давл. 20—80 кг/см^2 . Л. Песин

79602. Автомобильные кузова из пластмасс. Пардуччи (Più che mai attuale nell'automobilismo la carrozzeria di materia plastica. Parducci M.), Materie plast., 1957, 23, № 11, 904—914 (итал.)

Описано применение полиэфирного стеклотекстолита (ПС) для изготовления кузовов спортивных и малолитражных автомашин, а также для кузовов микромашин (с мотором мотоциклетного типа) и для изготовления детских pedalных автомобилей. В ряде моделей автомашин кузова выполняют из ПС состава: 2 внутренних слоя из тяжелой стеклоткани (350 г/м^2), 2 наружных слоя из легкой стеклоткани (90 г/м^2), пропитанные полиэфирной смолой (для наружных слоев применяют смолу, окрашенную пигментом) с общей толщиной пластика 2 мм. Л. Песин

79603. Сосуды из усиленных пластиков, работающие под давлением. Вильсон (Reinforced plastic pressure vessels. Wilson A.), Reinforced Plast., 1957, 1, № 12, 15—24 (англ.)

Приведены соображения о теории разрушения армированных стеклопластиков (СП). Рассмотрены методы исследования разрушения СП: один, основанный на максим. напряжениях в смоле, другой — на напряжениях в СП. Удовлетворительные результаты получены при содержании стекловолокна (СВ) и смолы 70% и 30% по весу, что примерно соответствует объемным отношениям 50:50. Даны расчеты для толщины стенок и напряжений в цилиндрич. и сферич. сосудах, а также для углов спиральной намотки (сдвигной и двойной). Расчеты показывают, что сочетание намоток под углами 25° и 45° дает наилучшие результаты для $M=0,5$ (где M — отношение величины продольных напряжений к поперечным). Описана технология изготовления цилиндрич. и сферич. сосудов из СП:

намотка стеклянной ровницы и прокладочного материала (резина, полиамиды или металлы) для повышения непроницаемости сосудов к газам и жидкостям; заделка дынц, типы соединений и патрубков; оправки для намотки труб (сплошные, разборные и обогреваемые изнутри); способы нанесения связующих и создания натяжения в СВ при их намотке; способ изготовления сферич. сосудов путем намотки СВ на полые шары из легкоплавких металлов. Изготовленные по этой технологии сосуды из СП обладали прочностью в поперечном направлении: $5950-7000 \text{ кг/см}^2$ при цилиндрич. форме и $\sim 3710 \text{ кг/см}^2$ при сферич. форме; эти данные согласуются с расчетными, основанными на максим. напряжениях в СП, но они значительно выше расчетных данных по смоле. Приведены данные о прочности асбопластиков, которые могут применяться при т-рах, значительно превышающих т-ру размягчения стекла. Технология намотки асбестовой пряжи аналогична намотке стеклянной ровницы. Начало см. РЖХим, 1958, 55791.

С. Иофе

79604. Свойства и применение пенопластов для тепло- и звукоизоляции в строительстве. Часть I. Клингхольтц (Eigenschaften und Anwendung von Kunststoffschäumen für thermische und akustische Isolationaufgaben im Hochbau. I. Teil. Klingholz R.), Plastica, 1956, 9, № 12, 742-747 (нем.)

Обзор свойств (в частности, допустимых т-р эксплуатации) и применения пенопластов: мочевиноформальдегидных (ипорка), полиизоцианатных (мольтопрена), поливинилхлоридных и полистирольных. Л. Песин

79605. Применение пенопласта из полистирола в строительстве. Икерт (Über die Verwendung von Polystyrol-Schaumstoffen im Hochbau. Ikert B.), Kunststoffe, 1957, 47, № 10, 579-580 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описано изготовление пенопласта (П) в Германии, свойства П, применяемых в строительной технике, и области применения П в строительной технике. С. И.

79606. Пенопласты. Джонсон (Foamed-in-place plastics: tomorrow's cushioning material? Johnson Fred), Canad. Packag., 1957, 10, № 9, 50-51, 66 (англ.)

Жесткие и полужесткие пенопласты, применяемые для упаковки дорогих инструментов, легковоспламеняющихся жидкостей и др., получают непосредственно в коробке для упаковки. Для этого завернутый инструмент помещают в картонную коробку, в которую заливают сиропообразную смолу (напр., полиизоцианат). После добавления катализатора и пенообразователя т-ра повышается до 120° , вызывая вспенивание и отверждение смолы. Для извлечения упакованного инструмента пенопласт разрезается ножом. Л. Чернина

79607. Изоляция производственных помещений пенопластом, изготавливаемым на месте. Бауман (Die Isolierung von Werkhallen mit an Ort und Stelle hergestelltem Kunstharzschaumstoff. Baumann H.), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 11, 410-411 (нем.)

Описан способ изоляции кровли над помещением $122 \times 27 \text{ м}$ пенопластом (П) Isoschaum из мочевиноформальдегидной смолы. Под балками кровли натягивают и прикрепляют джутовую ткань, а в пространство между тканью и кровлей вбрызгивают состав, образующий П. Слой П толщиной 3-4 см поглощает средние и высокие частоты, а слой воздуха толщиной 20 см над П поглощает дополнительно частоты до 180 гц . Регулируя толщину П и воздуха, можно поглощать различные шумы. С. Иофе

79608. Беспрессовый метод получения газонаполненных пластмасс и легких заполнителей элементов авиационных конструкций. Абибов А. Л., Попов В. А., Тр. Моск. авиац. ин-та, 1957, вып. 93, 64-80

Приведены технич. и технологич. характеристики газонаполненных пластмасс; методы их получения (при действии сил внешнего давления, так и без него), также краткая характеристика технологич. свойств пеноматериалов типа ФФ и ФК. А. Вавилова 79609. Синтетические клеи и древесина в строительном деле. Скарк (Kunstharzleime und Holzwerkstoffe im Bauwesen. Skark Leopold), Kunststoffe, 1957, 47, № 10, 502-504 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрено применение синтетич. клеев на основе мочевино-, фенолформальдегидных и фенолрезорциноформальдегидных смол для изготовления фанеры, волокнистых плит и клееных изделий из древесины.

С. Иофе

79610. Склейка плексигласа. (Le collage du plexiglas.), Offic. matières plast., 1957, 4, № 40, 83-87 (франц.)

Описаны приемы склейки деталей или изделий из оргстекла (I) р-ром I в хлоргидрине гликоля («плексигум» А и В), р-ром I в дихлорэтано («коллоплекс» А и В), метилхлоридом (для склейки небольших поверхностей — несколько см^2), лед. CH_3COOH и CHCl_3 или р-ром I в них.

Л. Песин

79611. Двухсторонняя клейкая пленка из пластмасс для быстрого монтажа штамповочного оборудования. Алландер (Dubbeldhesiv plastolie för snabbuppsättning av stansverktyg. Allander Claes), Plastvärlden, 1957, 7, № 7-8, 352-354, 357 (шведск.)

Примеры применения.

Л. Песин

79612. Склеивание слоистых декоративных пластиков при высоком давлении. Цоуфал (Gluing high pressure decorative laminates. Coufal Joseph W.), Forest Prod. J., 1957, 7, № 8, 29A-30A. Discuss., 31A-32A (англ.)

Описаны основные способы склеивания слоистых пластиков: способ горячего прессования; склеивание контактными клеями; применение мочевиновых, казеиновых, поливиниловых клеев. Указаны недостатки и преимущества каждого из этих способов склеивания.

С. Иофе

79613. Высокотемпературные заливочные смолы без растворителей. Льюис (High-temperature solventless encapsulating resins. Lewis D. W.), Electr. Manufact., 1957, 59, № 3, 141-143, 360 (англ.)

Описаны требования, предъявляемые к составам, применяемым для пропитки и герметизации оборудования, работающего при высоких т-рах, а также силиконовые компаунды (К), отвечающие этим требованиям. Полиорганосилоксановая природа смол обеспечивает нагревостойкость, влагостойкость и высокие электр. свойства К, винильные группы — способность жидких смол превращаться в твердые неплавкие сшитые полимеры. Для отверждения К применяются т-ра $120-150^\circ$ и катализатор, в зависимости от назначения К (0,3-2%). Содержащий катализатор К не менял вязкости при $\sim 20^\circ$ в течение 2 лет, при 100° он сохраняет стабильность > 24 час. Обычные условия отверждения — прогрев 6 час. при 150° , 2 часа при 200° и ~ 5 час. при максим. рабочей т-ре. К могут применяться с наполнителями SiO_2 , Al_2O_3 и др. Приводятся механич., физич. и диэлектрич. свойства силиконовых К, в том числе зависимости вязкости от т-ры, диэлектрич. потерь и диэлектрич. проницаемости от частоты и т-ры, потерь в весе отвержденного К от времени термич. старения при 250° на воздухе и в N_2 .

С. Пяткин

79614. Применение полиэфирных смол в кабельной арматуре. Жусс (Application des resines polyester aux accessoires de cablerie. Jousse A.), France — inds., 1957, 4, № 26, 39 (франц.)

Полиэфирная композиция «добекан 1256 К» применяется для изготовления соединительных коробок, ответвительных коробок и других видов кабельной арматуры. Отмечено, что выдержка таких коробок для кабеля (оболочка кабеля из неопрена, 1000 в, 6 проводов) в морской воде в течение 3 месяцев обеспечивает полную стабильность диэлектрич. свойств.

Л. Песия

79615. Морские испытания органических материалов. Снок (Marine tests of organic materials. Snook L. R.), Bell. Labs Rec., 1957, 35, № 8, 287—292; Corros. Prevent. and Control, 1958, 5, № 1, 57—62 (англ.)

Проведены биол. испытания изоляции (И) из пластмасс в лабор. и морских условиях. Первые включали биохим. испытания в нормальной морской воде (МВ), в МВ, насыщенной O_2 или с полностью удаленным свободным O_2 , и в грунте, полученном с морского дна; электр. испытания И кабеля (К) после воздействия МВ и грунта, электр. или физ. испытания И после различного времени выдержки К в земле. При морских испытаниях на действие моллюсков образцы (О) погружали в воду у побережья в двух различных местах. Кроме того, исследовали О подводных К, находившихся длительное время в эксплуатации. Для морских испытаний применяли О в виде стержней или трубок диам. 25,4 мм и длиной по 0,91 м. Прижму и ленты обматывали вокруг стержней из плексигласа диам. 18,9 мм и длиной 0,9 м. О собирали в раму по 26 штук. Вокруг О закрепляли бруски из необработанной южной сосны, способной подвергаться действию моллюсков. Собранный комплект опускали в воду и на 250 мм погружали в дно моря. О 1 или 2 раза в год визуально осматривали и затем подвергали подробным физич. и хим. испытаниям. Установлено (вследствие кратковременности испытаний) исчерпывающего заключения еще не сделано: разрушения пластинок моллюсками или микроорганизмами не наблюдали; большинство натуральных волокон разрушалось, причем иногда разрушался даже джут, обработанный антисептиками; ацетилцеллюлозное волокно также подвергалось сильной поверхностной эрозии; моллюски причиняли О механич. повреждения; аэробные бактерии, при разрушающем действии которых на органич. в-ва выделяется H_2S , сильно действовали на некоторые пластики поливинилхлорида, содержащие как стабилизатор соединения Pb.

С. Шипкин

79616. О повреждениях электроизоляции под действием радиации. Мунаката, Асахара, Ямада, Касимуро, Канадзаси, Иоснока (Munakata Motosuke, Asahara Junpei, Yamada Masao, Kashimura Toshio, Kanazashi Motanori, Yoshioka Hiroshi), Данки сикэнсё тэса хококу, Circs Electro-techn. Lab., 1957, № 146, 130 pp., ill. (японск.; рез. англ.)

79617. Проектирование каландров. Гуч (Designing better calenders. Gooch Kendrick J.), Mod. Plastics, 1957, 34, № 7, 165—167, 170, 172, 293 (англ.)

Описана зависимость мощности привода, кол-ва валков, отношения фрикция, максим. т-ры валков и других характеристик от свойств перерабатываемого материала, а также размеров каландра от типа композиции, ширины и миним. толщины пленки. Приведены методы для компенсации изгиба валков и новое устройство четырехвалкового каландра, дающее улучшение в возможности контроля в большинстве операций.

В. Лапшин

79618. Червячные пресса для непрерывной переработки термопластов. Холе (Schneckenpressen zur kontinuierlichen Verarbeitung von Thermoplasten.

Hohle H.), Plaste und Kantschuk, 1957, 4, № 6, 211—217 (нем.)

На примере червячного пресса типа SN с диаметром червяка (Ч) 63 мм рассмотрено конструктивное исполнение станины, червяка, цилиндра, привода, обогрева и регулировки т-ры. Для переработки жесткого поливинилхлорида применяют пресса с двумя Ч, обеспечивающие увеличение механ. работы для лучшего смешения и разминания. Однако эти пресса имеют ограниченный крутящий момент, ограниченную длину шнека и значительный износ цилиндра. Применяют комбинацию двух Ч с третьим; причем два Ч в средней зоне служат для гомогенизации материала, а третий с длиной в 8 раз больше диаметра Ч служит для выдавливания. Повышение числа оборотов на червячных прессах ограничено необходимостью временного прогрева термопластов из-за их малой теплопроводности. Разобрано устройство головок (Г) для изготовления труб и шлангов, вертикальной Г для полиамидов; для нанесения оболочек на проводники; для изготовления пленок из поливинилхлорида и полиэтилена; для изготовления листового материала; грануляторы для литейных пластмасс и Г для изготовления профилей с различной окраской.

В. Лапшин

79619. Измерение крутящего момента на червячном прессе. Аллен, Хиллман (Torque measuring on an extruder. Allen W. J., Hillman D. A.), Plastics, 1957, 22, № 241, 423—426 (англ.)

Описан механизм для измерения крутящего момента на червячном прессе. Приспособление чувствительно к малым изменениям нагрузки и может быть применено для определения работы, передаваемой на пластик. материал, напряжений на червяке и мощности. Приведены теоретич. расчеты и опытные данные, полученные при испытании этого механизма.

В. Лапшин

79620. Переработка и отделка декоративных пластмассовых плит. Куно (Verarbeitung und Pflege von Kunststoff-Dekorationsplatten. Cuno H.), Kunststoffe, 1957, 47, № 10, 625—630 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны способы подготовки, резки, склейки и декоративной обработки пластмассовых плит, применяемых в мебельной про-сти и для отделки стен. Приведены примеры изготовления плит и их крепления в зависимости от назначения и отделяемых помещений.

С. Иоф

79621. Применение нагрева в электрическом поле высокой частоты для сварки защитных упаковок в слоистых пластиках. Вологдин В. В. В сб. Пром. применение токов высокой частоты. Рига, 1957, 361—364

Показана экономичность и надежность применения защитных газо- и водонепроницаемых упаковок в слоистых пластиках типа поливинилхлоридного пластика, полиэтилена и т. п., имеющих швы, сваренные ВЧ-токами. Установка мощностью 1,5—2 квт и частоту ~ 40 Мгц при сварке эластичного поливинилхлоридного пленочного пластика толщиной

0,25 мм в 2 слоя с шириной шва 3 мм и использованием станка-полуавтомата позволяет получать 9600 лог. м шва в сутки.

А. Вавилов

79622 П. Способ получения легко окрашиваемых полимеров на основе акрилонитрила. Гербер Зуттер (Verfahren zur Herstellung farbstoffaktiver Polymerer auf Acrylnitrilbasis. Gerber Hans Sutter Wilhelm) (Farbenfabriken Bayer A.G.). Пат. ФРГ 963475, 9.05.57

Легко окрашиваемые сополимеры получают местной полимеризацией акрилонитрила и винильных соединений (винилацетата, эфиров или амидов акри-

вой или метакриловой к-ты с аминоэфирами общей формулы $R-OCH_2CH_2CH_2-N(R')-CH_2CH=CH_2$ (R — разветвленный или неразветвленный алкил, арил, гидроарил или гетероциклич. радикал; R' — разветвленный или неразветвленный алкил). Получаемые сополимеры обладают основным характером и благодаря этому приобретают повышенное сродство к кислотным красителям. К р-ру 0,5 г триэтанолamina в 50 мл воды в течение 4—5 час. в атмосфере N_2 при 40—45°, подерживая pH 7,8—8,2, одновременно приливают из 3 капельных воронок 135 г акрилонитрила, р-р 5 г K_2SO_8 в 500 мл воды и р-р 15 г 3-метокс-N-метил-N-аллилпропиламина (I) (или 7,5 г I и 7,5 г акриламида) и 1 г триэтанолamina в 450 мл воды, подкисленный H_2SO_4 до pH 8—9; по окончании р-ции осадок полимера отфильтровывают, промывают водой и сушат.

В. Уфимцев

79623 П. Способ получения продуктов полимеризации. Ортнер, Лангбейн (Verfahren zur Herstellung von Polymerisationsprodukten. Orthner Ludwig, Langbein Werner) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ. 958599, 21.02.57

Диалкилфосфиновых к-т полимеризуют самостоятельно или в смеси с другими мономерами в блоке, р-ре или эмульсии в присутствии перекиси (перекись бензоила, H_2O_2), восстановителей (бензолсульфиновая к-та, тиофенол, диметиланилин) и других радикальных инициаторов. 100 вес. ч. диаллилового эфира *n*-бутилфосфиновой к-ты смешивают с 3 ч. перекиси бензоила и нагревают несколько часов при 80—90°. Получают прозрачный, эластичный полимер. При двойном кол-ве перекиси бензоила получается твердый полимер.

Ю. Васильев

79624 П. Форсополимеры диаллилфталата и винилденхлорида (Prépolymères de phthalate de diallyle et de chlorure de vinylidène) [Solvay et Cie]. Франц. пат. 1122427, 6.09.56

Бинарные форсополимеры относительно невысокого мол. веса, содержащие до 50% связанного винилиденхлорида (I), растворимые в обычных органич. р-рителях и превращаемые нагреванием или с помощью катализаторов в нерастворимые неплавкие смолы, получают, полимеризуя диаллилфталат (II) и I в инертном р-рителе (ацетон, бзл. диоксан, CCl_4 , дихлорэтан) в присутствии инициатора (органич. перекиси, диазосоединения), постепенно вводя I по мере развития процесса полимеризации. Полимеризацию проводят с обратным холодильником при т-ре кипения смеси, поддерживаемой постоянной введением I. Полученные растворимые сополимеры имеют т. размягч. < 80° и при растворении в II образуют вязкие р-ры. Напр., смесь (в г) 63 II, 5,4 I, 90 бензола и 3,6 перекиси бензола доводят до кипения и поддерживают т-ру 82,5° постепенным введением 21,6 I в течение 6 час. 30 мин. В этот момент наблюдается резкое изменение вязкости. Полимеризацию прекращают охлаждением и удаляют р-ритель и избыток I, отгоняя их под вакуумом при 40°.

Ю. Васильев

79625 П. Способ получения эфиров диолов и ароматических кислот из отходов линейных полиэфиров. Рихардт (Verfahren zur Gewinnung von Diolesteren aromatischer Dicarbonsäuren aus Abfällen linearer Polyester. Richardt Hans). Пат. ГДР 13537, 22.07.57

Отходы изделий из линейных полиэфиров (напр., волокно, пленку и т. п.) разлагают гликолями, после чего к горячему р-ру разложенного полиэфира добавляют воду более низкой т-ры (~20°) до снижения т-ры р-ра наполовину, после чего продукт р-ции охлаждают. Напр., 2 ч. отходов полиэтилентерефталата кипятят 9—18 час. с 3—5-кратным кол-вом этиленгли-

коля. По окончании разложения к горячему (~200°) р-ру добавляют 1 ч. воды с т-рой 20°, при этом т-ра р-ра снижается до 90—100°. При дальнейшем охлаждении выделяется кристаллич. дигликольтерефталат. После перекристаллизации из воды получают почти колич. выход чистого продукта с т. пл. 110—111°.

М. Альбам

79626 П. Ускоритель холодного отверждения для литьевых смоляных композиций из ненасыщенных полиэфиров и полимеризующихся мономеров, содержащих в качестве катализатора перекись бензоила. Шленкер (Beschleunigungsmittel für kalthärtende, mit Benzoylperoxyd katalysierte Gießharzgemische aus ungesättigten Polyester und monomeren polymerisierbaren Verbindungen. Schlenker Felix) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 959589, 7.03.57

В качестве ускорителя отверждения применяют пентакарбонил Fe в кол-ве 0,02—1% от ненасыщ. полиэфира. Получаемые литые изделия обладают хорошей прочностью на изгиб и удар. Напр., 70 г полиэфира, полученного из 392 г малеинового ангидрида, 592 г фталевого ангидрида и 954 г диэтиленгликоля, растворяют в 22 г свежеперегнанного стирола, смешивают с профильтрованным р-ром 1 г перекиси бензоила и 1 г диметилфталата в 8 г стирола и добавляют 1 мл р-ра 1,4 г пентакарбонила Fe в 100 мл стирола. Полученную смесь выливают в формы, вакуумируют 20 мин. при 100 мм рт. ст., снимают вакуум и оставляют на 1,5 час. при ~20°. Масса образует гель, нагреваясь при этом до 120° и окрашиваясь в коричневый цвет. Еще через 30 мин. отверждение полностью заканчивается, и изделия могут быть извлечены из форм.

М. Альбам

79627 П. Применение смесей аралкилхлоридов и производных окиси этилена для фенолальдегидных смол. Дитц (Verwendung von Gemischen von Aralkylchloriden und Äthylenoxydderivaten in Phenolaldehydharzen. Dietz Karl) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Heister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 955903, 10.01.57

Смеси 1 вес. ч. аралкилхлоридов (напр., бензотрихлорида) и >1 вес. ч. производных окиси этилена (напр., окиси пропилена, окиси диметилэтлена, эпихлоргидрина или глицидного спирта) добавляют к фенолальдегидным смолам или к их смесям с эпоксидами и (или) фурановыми смолами, содержащим также агенты холодного отверждения. Получают смоляные композиции, способные к длительному хранению и применяемые для получения кислотоупорных замазок, покрытий и формованных изделий. Напр., смесь (в вес. ч.) 80 жидкой фенолальдегидной смолы (мол. отношение CH_2O к фенолу 1,5), 15 окиси пропилена и 5 бензотрихлорида можно хранить 6 месяцев при ~20° без изменения свойств. 50 вес. ч. этой композиции смешивают с 100 вес. ч. наполнителя (95 вес. ч. коксового порошка и 5 вес. ч. 1,5 нафталиндисульфокислоты); полученная замазка затвердевает через несколько часов и после 12 час. выдержки на воздухе при 20° устойчива к действию горячих NaOH или H_2SO_4 .

М. Альбам

79628 П. Способ получения продуктов конденсации. Гутке (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. Guthke Friedrich Wilhelm) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 959014, 28.02.57

Способ получения продуктов конденсации из диоксидиарилсульфонов, солей сернистой к-ты и формальдегида, описанных в пат. ФРГ 636310, 696581 и 880301 (см. РЖХим, 1955, 36379), состоит в частичном ацилировании (на 10—25%) первоначально полученной цел. реакционной смеси продуктов конденсации со-

ответствующими производными насыщ. алифатич. или ароматич. карбоновых к-т или сульфокислот. Для ацилирования используют CH_3COCl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, хлорангидриды бензойной, хлорбензойной или фталевой к-т, бензол- и толуолсульфохлориды и другие подобные в-ва. Напр., 1000 ч. щел. р-ра, полученного по пат. 880301, которые соответствуют 250 ч. 4,4'-диоксифенилсульфона, смешивают с 44 ч. хлорангидрида бензойной к-ты или с 56 ч. хлорангидрида о-хлорбензойной к-ты и кипятят. Полиамидное волокно, обработанное этим р-ром, обладает повышенной светостойкостью по сравнению с неацелированным образцом.

В. Волков

79629 П. Смеси из сополимеров бутадиена с акрилонитрилом и фенол- или ксилолформальдегидных смол. Розаль, Граулих, Хольцрихтер, Эккер (Mischungen aus Butadien-Acrylsäurenitril—Copolymerisaten und Phenol- oder Xylol—Formaldehyd—Harzen. Rosahl Dietrich, Graulich Wilhelm, Holzrichter Hermann, Ecker Ruprecht) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 955901, 10.01.57

Для смешения с фенол- или ксилолформальдегидными смолами применяют сополимеры бутадиена, акрилонитрила и винильного соединения, содержащего ≥ 1 карбонильной или карбоксильной группы, напр., сополимеры, содержащие α -метил- или α -этилакролеин, акриловую или метакриловую к-ту. Полученные смеси имеют прочность, превышающую прочность сополимера. Напр., 60 ч. бутадиена, 38 ч. акрилонитрила и 2 ч. акриловой к-ты эмульгируют в 150 ч. воды, содержащей 4 ч. высшего алкила сульфоната Na, добавляют 0,75 ч. алкилсульфината Na (активатор), 0,3 ч. диизопропилксантогендисульфида (регулятор) и полимеризуют при 28°. При выходе 75% полимеризацию обрывают с помощью 1 ч. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и стабилизируют дисперсию введением 3 ч. фенил- β -нафтиламина. 30 ч. ксилолформальдегидной смолы нагревают до 50—100° и эмульгируют в 70 ч. 3%-ного р-ра мерзлята. 900 ч. латекса смешивают со 100 ч. смоляной эмульсии, смесь осаждают р-ром NaCl, промывают и сушат.

М. Альбом

79630 П. Приготовление диаминокислот и получение из них термореактивных полиамидов, пригодных для получения пленок и волокон. Шевчик (Procédé de préparation d'une série des diaminoacides et d'une série des polyamides nouveaux, filables, filmogènes et thermodurcissables qui en dérivent. Sze w c z y k Stanislas-Antoine). Франц. пат. 1126559, 26.11.56

Диаминокислоты общей ф-лы $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$, где $n = 4-8$ и $m = 1-11$, получают с выходом 75—85% конденсацией в водн. р-ре диаминов ф-лы $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ с ω -галогидокислотами ф-лы $\text{X}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$, где X — атом Cl или Br, взятых в соотношении 2 моля диамина на 1 моль к-ты. Конденсацию проводят в присутствии NaOH или KOH, взятых в эквивалентном кол-ве по отношению к галогиду к-ты. Конденсация продолжается 40 час. при 35—45°. Диаминокислоту в виде белого, растворимого в горячей воде порошка отделяют фильтрацией; дополнительное кол-во к-ты получают концентрированием маточника. Одну из полученных диаминокислот, напр. аминокетсиламино- ω -масляную к-ту, конденсируют в атмосфере N_2 в течение 5—6 час. при 195—200°. В присутствии 0,01% фосфорной к-ты получают термопластичный полимер; в отсутствие фосфорной к-ты возможно образование неплавкого полимера. Термопластичный полимер растворим до конц-ии 6—10% в смеси 60% трихлорэтилена, 35% спирта и 5% уксусной к-ты или бензилового спирта при нагревании. По испарении р-рителей получают бесцветную, прозрачную гибкую

пленку. Термореактивный отвержденный полимер можно применять как ионообменную смолу. Ю. К.

79631 П. Способ улучшения пленок из полиамидов. Хагедорн, Мёллер (Verfahren zur Verbesserung von Folien aus Polyamiden. Hagedorn Max, Möller Paul) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 13262, 27.05.57

Полученную из р-ра и высушенную пленку из полиамида в натянутом состоянии подвергают кратковременному нагреванию почти до т-ры плавления, в результате чего улучшаются свойства пленки, особенно ее морозостойкость. Напр., пленку, отлитую из 20%-ного р-ра (в смеси спирта и воды, 4:1) смешанного конденсата из 60 ч. адипиновокислого гексаметилендиамина и 40 ч. ϵ -капролактама, высушивают, натягивают на рамку и проносят в течение 10 сек. через зону обогрева с т-рой 200°. При этом пленка становится прозрачной и приобретает морозостойкость до —20°, в то время как без обработки она ломается при 0°. Механич. свойства при обработке практически не изменяются.

М. Альбом

79632 П. Способ получения светостойких плоских изделий из продуктов взаимодействия диизоцианатов и соединений с несколькими реакционноспособными атомами водорода. Виндемут, Байер (Verfahren zur Herstellung von lichtechten Flächen gebilden aus Polykondensationsprodukten von Diisocyanaten und Verbindungen mit mehr als einem reaktionsfähigen Wasserstoffatom. Windemuth Erwin, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 962936, 2.05.57

При получении полимеров из диизоцианатов (I) и соединений с несколькими реакционноспособными атомами Н в качестве I применяют соединения ф-лы $\text{OCN}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{R}^2)\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^3)\text{C}_6\text{H}_5(\text{R}^4)\text{NCO}$, где R и R' — алкил, изоалкил или вместе образуют циклоалкил, R² и R³ — H, алкил или атом галогена, причем RCO-группы и атом С находятся в пара-положении, а R² и R³ занимают любое свободное положение. Вместо I можно применять низко- или высокомолекулярные продукты р-ции I с недостаточным кол-вом второго компонента. Изготовленные из этих полимеров изделия, напр. пленки, обладают высокой светостойкостью. 66 ч. 75%-ного р-ра (в этилацетате) полиэфира, полученного из 2,5 молей адипиновой к-ты, 0,5 молей фталевого ангидрида и 4 молей триметилолпропана и содержащего 8,7% OH-групп, смешивают с 180 ч. 50%-ного р-ра (в этилацетате) продукта взаимодействия 500 ч. 4,4'-дифенилдиметилметадиязидоната и 80 ч. триметилолпропана, содержащего 12,3% NCO-групп. Из смеси получают однородные пленки, которые после 92 час. облучения лампой с углеродной нитью приобретают лишь слабо желтую окраску.

М. Альбом

79633 П. Способ получения формованных изделий из термопластов, содержащих полиуретаны. Кристоф, Кох (Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus einer thermoplastischen polyurethanhaltigen Kunststoffmasse. Christoph Erich, Koch Fritz) [Continental Gummi—Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 959409, 7.03.57

Отходы полиуретанов с сетчатой структурной ретикулируют обычным способом при повышенной т-ре, полученную пластич. массу смешивают при т-ре > 150° с пластифицированными винильными полимерами, и однородную смесь перерабатывают методами, обычными для винильных полимеров. Получаемые пластмассы обладают повышенной стойкостью к действию ароматич. углеводородов и применяются, напр. для изготовления шлангов и покрытий для ашпартов хим. пром-сти. Напр., 75 вес. ч. предварительно нагретых до 150° отходов полиуретанов вальцуют не менее

16 мин. при 150—160° до получения шкурки, добавляют к ним 25 вес. ч. порошкообразного сополимера винилхлорида и винилацетата (87:13), и смесь гомогенизируют на вальцах. Полученную шкурку перерабатывают далее подобно поливинилхлориду.

М. Альбам

79634 П. Способ получения формованных изделий из пеноматериалов из полиоксисоединений и полиизоцианатов. Бунге, Мильке (Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, einschließlich solchen aus Schaumstoffen, aus Polyoxyverbindungen und Polyisocyanaten. Bunge Wilhelm, Mielke Karl Heinz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. FRG 956720, 24.01.57

Полиизоцианаты и полиоксисоединения растворяют в полимеризующихся винильных соединениях, и р-ры полимеризуют в формах, по необходимости с одновременным вспениванием. Напр., 325 вес. ч. полиэфира из 2 молей адипиновой к-ты, 3 молей малеиновой к-ты, 4 молей бутилентгликоля и 2 молей триметилпропана, содержащего 5,2% ОН-групп, растворяют в 100 вес. ч. метилметакрилата, добавляют 90 вес. ч. толуилдидиизоцианата и 3 вес. ч. перекиси бензоила. Р-р выливают в формы, заполненные рыхлой стеклянкой ватой, и после кратковременного нагревания получают литые изделия с высокой ударной вязкостью и прочностью.

М. Альбам

79635 П. Способ получения светостойких плоских изделий из синтетических смол, полученных с применением полиизоцианатов. Виндемут, Байер (Verfahren zur Herstellung von lichtechten Flächengebilden aus unter Verwendung von Polyisocyanaten gebildeten Kunstharzen. Windemuth Erwin, Bayer Ott O.) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. FRG 955994, 10.01.57

Способ отличается тем, что для изготовления смол применяют полиизоцианаты общей ф-лы $\text{OCNCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO}$ (R)CH₂NCO, где R — H, алкил или атом галогена, причем метилизоцианатные группы расположены в мета-положении, а R занимает любое свободное место. Полиизоцианаты можно также применять в виде янтарно- или высокомолекулярных продуктов их взаимодействия с недостаточным кол-вом органич соединений, содержащих в молекуле несколько реакционно-способных атомов Н и реагирующих подобно изоцианатам лишь при нагревании. Из описанных смол получают плоские изделия, напр. пленки, лаковые покрытия, клеящие и промазочные составы, отличающиеся высокой светостойкостью. Напр., к 100 ч. продукта конденсации, полученного из 1752 г. адипиновой к-ты, 1282 ч. диэтилентгликоля и 81 ч. триметилпропана, с кислотным числом < 1 и содержанием ОН-групп 1,8%, добавляют 10 ч. м-ксилилдидиизоцианата. Смесь наносят на подложку (стекло) и через 24 час. выдержки при ~ 20° получают прозрачную, эластичную пленку, не желтеющую под действием солнечного света.

М. Альбам

79636 П. Способ стабилизации поливинилхлорида. Мурата, Хиго (Murata Hisahito, Higo Fujihiko) [Asahi денка-когё кабусики кайся]. Японск. пат. 293, 20.01.56

Смесь (в вес. ч.) поливинилхлорида 100, метилпентахлорстеарата 50, 9, 10-эпоксистеарата Ва 2 и 9,10-эпоксистеарата Са 1 вальцуют и получают теплоустойчивый материал.

Э. Тукачинская

79637 П. Усовершенствование способа производства изделий из стеклопластиков с плотной структурой (Perfectionnement à la fabrication de corps compacts ou complexes fibres de verre-matière synthétique) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1124502, 12.10.56

Изделия из стеклопластиков (напр., трубы) для повышения герметичности пропитывают после отверждения гидрофобным или водонепроницаемым материалом, проникающим во все поры стеклопластика. Пропитку лучше вести при т-ре > 80° под вакуумом с последующим применением давления. В качестве пропиточных материалов можно применять производные силанов (напр., винилтрихлорсилан и β-хлораллил-оксидвинилдихлорсилан), а также их комбинации с полиэфирными, эпоксидными и другими смолами. Пропиточные материалы должны обладать малой вязкостью с тем, чтобы они легко проникали в поры стеклопластика, где они затем полимеризуются и отвердевают. Для получения изделий с высокими электрич. характеристиками целесообразно применять кремнийорганич. соединения, в частности, силоксановые масла.

С. Иофе

79638 П. Соединение деталей из непластифицированных пластмасс (Procédé d'assemblage de pièce en matières plastiques non plastifiées) [Soc. d'Applications et de Recherches Industrielles]. Франц. пат. 1124651, 16.10.56

Для соединения деталей из непластифицированных пластмасс применяют шпонки, вставляемые в отверстия, просверленные в скрепляемых деталях. Диаметр отверстий должен быть меньше диаметра шпонки на 0,02—0,05 мм. Шпонку и стенки отверстий покрывают лаком.

Ю. Васильев

79639 П. Способ получения стереотипной матрицы из пластмассы. Чермак, Хёпфнер (Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffmater. Czermak Werner, Hoepfner Eva). Пат. ГДР 13445, 27.06.57

Проштанную термореактивной смолой стереотипную матрицу покрывают незатвердевающим полимером, напр. поливинилловым спиртом, к которому добавлено реагирующее с ним при т-ре формования в-во, напр. борная к-та или ее соли, соли хромовой к-ты и т. п. Подобные покрытия выдерживают т-ры ~ 200°, не проникают в промежутки между отдельными литерами, не действуют разрушающе на набор и легко отделяются от стереотипов из пластмассы. Напр., к 50%-ному водн. р-ру поливинилового спирта добавляют ~ 40% борной к-ты или 5% хромовой к-ты (от полимера) и наносят этот р-р на стереотипную матрицу из пластмассы. После сушки на матрице образуется тонкий поверхностный слой. Эту матрицу накладывают обработанной поверхностью на печатную форму и при ~ 120° подвергают тиснению под давл. 20 ат в течение 20 мин., а затем еще при 150—160° при 10 ат ~ 10 мин. Для получения стереотипов из пластмассы матрицу графитируют, накладывают пленку из пластмассы и тиснят.

М. Альбам

79640 П. Просвечивающие рельефные декоративные материалы. Мартен (Agglomérés translucides en relief pour plaques de décoration, revêtements divers et monuments funéraires. Martin Elie-Léon). Франц. пат. 1123774, 27.09.56

Для изготовления декоративных облицовочных плит на основу из бетона или другого материала помещают кусочки гранита, дерева, мрамора, стекла или других окрашенных или бесцветных, природных или искусств. материалов и заливают прозрачной синтетич. (напр., полиэфирной) смолой, устойчивой к действию воды и атмосферным воздействиям и дающей эффект рельефа.

Ю. Васильев

79641 П. Профилированный материал из пластмассы для декоративных целей (Profilé en matière plastique, présentant un nouvel effet décoratif) [Soc. An. du Rotin]. Франц. пат. 1123170, 13.09.56

Профилированный материал, имитирующий металл. детали для использования в произ-ве мебели,

осветительной арматуры и автомобилестроения, получают из прозрачной пласмассы, имеющей по крайней мере один внутренний продольный канал. Стенки внутреннего канала покрывают порошком одного или нескольких металлов разного цвета. Порошок металла всасывают в виде воздушной суспензии во внутреннюю полость профилированного изделия из бачка с помощью вакуум-насоса, причем порошок, электризуясь, притягивается стенками канала и отлагается на них прочным тонким слоем. В случае необходимости металлизации нескольких каналов процесс повторяют.

Ю. Васильев

79642 П. Способ получения эластичных пеноматериалов из линейных или разветвленных полиэфиров и диизоцианатов в присутствии воды. Брокхаген, Мюллер (Verfahren zur Herstellung von insbesondere elastischen Schaumstoffen aus linearen oder verzweigten Polyestern und Diisocyanaten in Gegenwart von Wasser. Brochhagen Franzkarl, Müller Erwin) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 955993, 10.01.57

При получении эластичных пеноматериалов из линейных или разветвленных полиэфиров и диизоцианатов в присутствии воды в качестве ускорителей применяют третичные амины, содержащие по крайней мере одну реагирующую с изоцианатными группами (ОН-, NH₂-, COOH- или SH-группу), напр. алкилдиэтанолмины. Получаемые пеноматериалы не имеют запаха, характерного при использовании третичных аминов в качестве ускорителей. Напр., 100 вес. ч. полиэфира из 1 моля адипиновой к-ты и 1,2 молей этиленгликоля смешивают с 3 вес. ч. метилдиэтанолмина и 2 вес. ч. воды и добавляют 35 вес. ч. толуилдиизоцианата. Получают эластичный пеноматериал, лишенный запаха, с об. в. 60 кг/м³.

М. Альбам

79643 П. Способ получения пенополиуретанов. Хоппе, Брокхаген (Verfahren zur Herstellung von Urethan-Gruppen enthaltenden Schauhstoffen. Hoppe Peter, Brochhagen Franzkarl) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 960855, 28.03.57

При получении пенополиуретанов вспенивание проводят в присутствии жирных к-т с 10—20 атомами С (напр., стеариновой, олеиновой) или их солей с вторичными алифатич., ариалифатич. или ароматич. аминами (напр., в присутствии диэтанолмин- или дибутиламинолеата, дифениламинстеарата), причем к-ты или их соли добавляют к полиэфирам и (или) к активаторам. Полученные пеноматериалы обладают миним. усадкой. Напр., 100 г полиэфира из 27 молей адипиновой к-ты, 27 молей диэтиленгликоля и 1 моля триметилпропана смешивают с 3 г адипиновокислого диэтилэтанолмина и 1,5 г воды, добавляют 2 г диэтиламинолеата и 25 г толуилдиизоцианата, энергично перемешивают и вспенивают; получают пеноматериал с уд. в. ~ 0,07 г/см³.

М. Альбам

79644 П. Способ изготовления искусственных губок (Procédé de fabrication d'éponges artificielles) [Novacel (Soc. An.)]. Франц. пат. 1123755, 27.09.56

Искусственные губки из поливинилацеталей. Напр. из поливинилформала, обладают повышенной устойчивостью к одеколону и активным моющим средствам, напр. сульфатам. К поливиниловому спирту до введения альдегида добавляют 5—10% мочевины от веса спирта и одновременно вводят небольшую часть СН₂О в виде паральдегида; 25% от общего кол-ва необходимого СН₂О заменяют глиоксалем из расчета на общее число альдегидных групп. Напр., к 10,5%-ному водн. р-ру, содержащему 100 г поливинилового спирта, добавляют 635 г Н₂SO₄ (уд. в. 1,1) и 32 г поверхностно-активного в-ва (мерзольта Na). Смесь сбивают в пену и одновременно вводят 10 г мочевины и небольшое

кол-во паральдегида. По получении необходимой пенности приливают СН₂О в виде 40%-ного формалина до окончательного содержания 25 г СН₂О и добавляют 63 мл глиоксала в водн. 30%-ном р-ре. Продолжают сбивать смесь для лучшей однородности, причем начинается загустевание. Массу выливают в формы, отверждают обычным способом и, вынув из формы, промывают и режут на куски.

Ю. Васильев

79645 П. Способ получения затвердевающих при ~20° замазок, устойчивых к действию кислот и других химических агентов. Диц, Привинский (Verfahren zur Herstellung von selbsterhärtenden, gegen den Angriff chemischer Substanzen, besonders gegen Säuren, beständige Bindungen ergebenden Massen. Dietz Karl, Privinsky Franz) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 956987, 24.01.57

Быстро затвердевающие химстойкие замазки получают из тонкого порошка полимера ($\geq 20\%$ от связующего) и фенол-, крезол- или ксиленолальдегидных смол или замазок на основе жидкого стекла, в качестве связующих в-в. Напр., 95 вес. ч. тонкоизмельченного порошка из отходов поливинилхлорида смешивают с 5 вес. ч. малеинового ангидрида (или 5 вес. ч. 1,5-нафталиндисульфокислоты, или 5 вес. ч. 75%-ной Н₃РO₄), 40 вес. ч. жидкой ксиленолформальдегидной смолы (мол. отношение ксиленол:СН₂О = 1:1,7) и 4 вес. ч. эпихлоргидрина; получают быстро затвердевающую замазку.

М. Альбам

См. также раздел *Химия высокомолекулярных веществ* и рефераты: Сырье 78577, 79578. Метод определения адсорбции полимеров 76856. Потенциметрическое титрование поливинилового спирта 76899. Среднеквадратические длины молекул полиэтилена 79750. Полиэтиленовые волокна и их получение 79219. Применение полиэтилена и поливинилхлорида 78055, 78056, 78060, 79503, 79909. Газопламенное напыление полиэтилена 79685, 79687. Полипропилен 79808. Меркурирование полистирола 77708. Электрофоретическое исследование поливинилового спирта 76870. Поливинилпирролидон 78691. Двухядерные новолаки м- и п-крезола 77569. Применение фенольных смол для клеев на основе НК и СК 79791. Применение мочевино- и меламинаформальдегидных смол 79978. Полиамиды (книга) 80125. Поверхностно-активные полиамиды 79223. Развитие в области ди- и полиизоцианатов 79648. Применение силиконов 78681. Ионовые смолы (меркуро- и свинцовофурфуролофольные смолы) 76875. Применение ионообмен. смол 79212. Принципы адгезии 76836. Древесноволокнистые плиты 79925. Пластификаторы 78577, 78588, 78613, 78616, 78620, 78621, 78644, 79873. Катализаторы и ингибиторы 78598. Стабилизаторы 78616. Растворители 78621. Поглотители УФ-лучей 78641. Порообразующие агенты 78648. Пожаро- и взрывоопасность пыли пластмасс 78200

ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редактор М. Ф. Сорокин

79646. Технический прогресс в лакокрасочной промышленности. Читем (Technical progress in the paint industry. Cheetham H. C.), Amer. Paint J., 1957, 42, № 8A, 31 (англ.)

В последнее время в США в произ-ве лаков и красок находят широкое применение полиэтилен, полиуретаны (для эмальпроводов), фурфуролфенольные смолы, резорцинэпоксидные смолы, эпоксидные стабилизаторы, а также (в алкидных смолах) производ-

ные дициклопентадиена и дикарбоновых к-т.

В. Мискиянец

79647. Новые данные о пигментах, лакокрасочных материалах и красках. — (Neuere Entwicklungen auf den Arbeitsgebieten der Pigmente, Lackrohstoffe und Anstrichmittel. —), Farbe und Lack, 1958, 64, № 5, 256—275 (нем.)

Обзор изменений, улучшений, новых возможностей применения и развития за последнее время в области разнообразных пигментов, наполнителей, смол, связующих, пластификаторов и спец. добавок; приведены состав, свойства и применение этих продуктов.

Б. Шемякин

79648. Новые развития в области ди- и полиизоцианатов (полиуретанов). Байер (Neuere Entwicklungen des Diisocyanat-Polyadditions-Verfahrens (Polyurethane). Bayer Otto), Farbe und Lack, 1958, 64, № 5, 235—241 (нем.)

При добавлении диизоцианатов, преимущественно к полиоксисоединениям образуются высокомолекулярные продукты, что дает возможность на их основе производить искусств. волокно, лаки, клеи, пенопласты (молотопрои) и более новые эластомеры (вулканизат). В сжатой форме описаны современные способы получения этих продуктов.

Б. Шемякин

79649. Из химии лакокрасочных материалов. Часть I. Смоляные кислоты, фенольные смолы и их производные. Эрландсен (Aus der Chemie der Lackrohstoffe. I. Harzsäuren. Phenolharze und deren Derivate. Erlandsen L.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1958, 60, № 3, 220—222 (нем.)

Рассмотрены состав, структура и реакционная способность смоляных к-т, фенольных смол и их производных.

Б. Шемякин

79650. Исследование связующих для красок. Часть I. Динтенфасс (A study in paint vehicles: Part I. Dintenfass L.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, 40, № 9, 761—785 (англ.)

Проверялись вязкости р-ров ряда связующих (льняного масла — сырого и полимеризованного, полистирола, нитроцеллюлозы и смол — глифталевых, эпоксицидных и мочевиноформальдегидной) в различных р-рителях. Определение производилось в обычном и ротационном вискозиметрах. Установлено, что относительная вязкость является функцией не только концентрации р-ра и т-ры, но зависит от растворяющей способности р-рителя. Введено понятие гидродинамич. коэф., характеризующего степень агрегации полимера и закручивания цепей в р-ре. Описано явление «коллоидного шока», или выпадения полимеров из р-ров, при быстром введении разбавителей, которое объясняется локальным снижением полярности р-рителей, в связи с медленной диффузией их через полимер.

К. Беляева

79651. Поведение алкидных смол в разбавленных растворах. Бобалек, Савидж, Шрёдер (Solubility phenomena in dilute alkyd resin solutions. Bobalek E. G., Savage R. L., Schroeder M. C.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 10, 1956—1959 (англ.)

Для разработки более чувствительных и точных методов анализа алкидных смол (I) производились определения вязкости и светорассеяния разб. р-ров различных по составу I в циклогексане, метилэтилкетоне и их смесях с 2% бутанола (конц-ия I в р-рах колебалась от 0,01 до 9 г на 100 см³ р-рителя). Установлено, что зависимость между истинной вязкостью $[\eta]$ I и такими показателями, как вязкость 50%-ных р-ров I в уайт-спирите, кислотное число и время желатинизации на плите при 400°, характеризуется различными кривыми для каждого типа I. Размещение вязкостей всех типов I на одной кривой независимо от состава

I, но для данного р-рителя наблюдается для зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg(M)$.

К. Беляева

79652. Значение ненасыщенных полиэфирных смол для лакокрасочной промышленности и пластмасс. Витке (Ungesättigte Polyesterharze in ihrer Bedeutung für die Kunststoff- und Lack-Industrie. Wittke W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1958, 60, № 3, 216—219 (нем.)

Характеристика лаков из ненасыщенных полиэфирных смол.

Б. Шемякин

79653. Применение фракционированных жирных кислот таллового масла в изофталевых алкидных смолах. Карлстон (Use of fractionated tall oil fatty acids in isophthalic alkyd resins. Carlston E. F.), Amer. Paint J., 1957, 42, № 1, 50—51, 54—55, 58, 60 (англ.)

По сравнению с фталевыми, изофталевые алкидные смолы (ИАС) более реакционноспособны и термостойки, образуют более быстросохнущие и долговечные покрытия. Термополимеризованные «алкидные масла» на основе изофталевого к-ты (ИАМ) образуют быстросохнущие и высокопрочные пленки. ИАМ на основе таллового масла получают с применением пентаэритрита, при содержании масел 85 и 90%. Краски для строительных целей на основе ИАМ отличаются высокой стойкостью к пожелтению и не образуют морщин даже в толстом слое. Перегрев при 260° в течение 16 час. приводит к разрушению фталевых алкидных эмалей с образованием хрупких выветренных пленок; аналогичные эмали на основе ИАС сохраняют при этом гибкость и адгезию.

В. Мискиянец

79654. Исследование маслорастворимых фенольных смол. I. Приготовление реакционноспособных в масле *n*-трет-бутилфенольных смол и некоторые свойства этих смол. Куманотани, Курабаяси, Кувата. II. Получение и свойства маслорастворимой 100%-ной о-крезолиной смолы. Куманотани, Кувата, Хирамото, Уэки, Икэда (Kumanotani Juu, Kuwata Tsutomu, Hiramoto Takashi, Ueki Kenji, Ikeda Kyuma, Kumanotani Ju, Kurabayashi Kunio), Abura Kagaku, J. Japan. Oil Chemists, Soc., 1956, 5, № 4, 41—47; 1957, 6, № 2, 100—104 (японск.)

79655. Пентафталевые алкиды. Крафт, Мец, Робертс (Considerations in the processing of pentaerythritol alkyds. Kraft W. M., Metz H. M., Roberts G. T.), Chem. ind. Canada, 1957, 9, № 7, 48, 50, 53, 54, 56 (англ.)

Изучалось влияние различных условий алкоголиза (тип и конц-ия катализатора, тип масла, т-ра и длительность процесса, метод введения компонентов) на свойства жирных алкидов, изготовленных на технич. пентаэритрите (I) и соевом масле. Найдено, что введение I в холодную масляную композицию предотвращает окислительное действие кислорода воздуха на масло. В случае невозможности применения этого способа т-ра введения I не должна превышать 180°. Введение больших конц-ий катализатора не рекомендовано. Приведены таблицы с характеристикой полученных смол (окраска, прозрачность, вязкость и способность к фильтрованию).

М. Ваньян

79656. Хлорирование полихлорвинилового смолы. Соколова М. А., Макаров-Землянский Я. Я., Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, 1957, сб. 8, 103—107

Разработаны оптимальные условия хлорирования полихлорвинилового смолы: процесс ведется в р-рителях (дихлорэтан) в присутствии источников света (алектролампа 2000 вт) при 84°; катализатор — хлористый алюминий, продолжительность процесса 4 часа. При хлорировании в этих условиях получали однородный продукт, близкий по составу к сополимеру хло-

ристого винила и хлористого винилидена, что установлено определением инфракрасных спектров поглощения. Свойства хлорированной ПХВ-смолы (полная растворимость в органич. р-рителях, огне- и водостойкость, малая теплопроводность и др.) дали возможность использовать ее в лаках, могущих заменять дорогие нитролаки и дающих хорошие покрытия на коже, дереве, металле, картоне, керамич. изделиях.

В. Рабинович

79657. Лаки без растворителя на основе эпоксидных смол и аминов. Зонсвелд (Lösungsmittelfreie Lacksysteme auf Basis von Epoxy-Harzen und Aminen. Zonsveld J. J.), Farbe und Lack, 1958, 64, № 3, 125—130 (нем.).

Лаки без р-рителя получают на основе эпоксидных смол (I) с вязкостью 4—200 пауз, а в качестве отвердителей применяют амины. При отверждении I третиными аминами нужно вводить гидроксилсодержащие в-ва. В лаках, отверждающихся при низкой т-ре, гидроксильные группы также ускоряют процесс (лучше всего действует вода, хуже $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$), причем достаточно ввести OH-группы в кол-ве 60% от числа эпоксигрупп. Лаки не имеют запаха, водостойки, не подвержены влиянию O_2 , имеют хорошую адгезию, большую гибкость, незначительную усадку. Г. Ц.

79658. Улучшение канифольсодержащих связующих модификацией эпоксидными смолами. Данбар, Данти (Improved rosin-containing coating vehicles through the use of epoxy resins. Dunbar Randolph E., Dente Mark F.), Amer. Paint J., 1957, 41, № 50, 96, 98, 100, 102, 106—107, 109—110, 112 (англ.).

Описаны методы получения, свойства и применение трех пленкообразующих лакового типа на основе эпоксидной смолы (ЭС): эпоксидноглифталевой смолы (I), смешанного эфира (II) ЭС, канифоли (К) и жирных к-т льняного (ЛМ) масла и смешанного эфира (III) ЭС, К, обработанной малеиновым ангидридом (МА), и жирных к-т ЛМ и тунгового (ТМ) масла. I была получена на основе ЭС типа «Эпон 1001», причем первой стадией процесса являлось уменьшение функциональности ЭС путем неполной ее этерификации ТМ. Этерификацию проводили до получения эпоксиэфира с функциональностью ≤ 3 . Для этого 0,25 моля ЭС (функциональность = 6) и 1,75 моля ТМ нагревали в присутствии ксилола до 213° и выдерживали при этой т-ре в течение 1,5 час. Полученный эфир (кислотное число 70—80) содержал 3 группы OH и был использован, наряду с глицерином, в качестве трехатомного спирта при получении I. В реактор, содержащий полученный эфир, загружали 0,95 моля глицерина (20% избыток от теор.), а через 30 мин. — 1 моль фталевого ангидрида и этерификацию проводили при 232° . I рекомендуется для замены глифталевых смол в грунтовочных составах, применяемых обычно при окраске автомашин, для получения грунтов с повышенной стойкостью. II были приготовлены на основе ЭС «Эпон 1004», а III — на ЭС «Эпон 1007», причем при получении II в реактор загружали одновременно ЭС, К и ЛМ, а в случае III получали сначала аддукт К и МА, который затем использовали для синтеза смол. Приведены данные о составе полученных II и III, свойствах их лаковых р-ров (вязкость, кислотное число, цвет, плотность) и пленок (скорость высыхания, твердость, прочность на удар, стойкость к кипящей воде и др.). Для сравнения приведены аналогичные данные по свойствам фенольных смол, модифицированных К. Установлено, что свойства пленок на основе II зависят от степени модификации ЭС канифолью. Так II, содержащие 9,1% К, дают пленки с повышенными прочностью на удар, абразиво- и щелочестойкостью, а содержащие 24,4% К — пленки с повышенны-

ми скоростью высыхания и твердостью по сравнению с пленками на основе модифицированных фенольных смол.

М. Барнова

79659. Некоторые новые возможности применения эпоксидных смол. Зонсвелд (Einige neue Anwendungsmöglichkeiten von Epoxharzen. Zonsveld J. J.), Fette, Seife, Anstrichmittel, 1957, 59, № 7, 525—529 (нем.; рез. англ., франц., исп.).

Для повышения водостойкости эпоксидных смол, без снижения устойчивости к р-рителям, предлагается для отверждения смол брать смесь моно- и полиаминов.

Г. Цейтлин

79660. Эмалированные провода на основе полуретанов. Привезенцев В. А., Майофис Н. М., Антонова Э. Р., Вестн. электропром-сти, 1957, № 12, 7—10.

Разработан метод получения двух- и однокомпонентных амальмаков (Л) для проводов на основе полуретановых смол. Первым компонентом двухкомпонентного Л служит неполный полиэфир (I), полученный из адипиновой к-ты, фталевого ангидрида, диэтилглицерола и глицерина, а вторым — диизоцианат (II), напр. толуиленидиизоцианат. При однокомпонентном Л горячей сушки применяются «замаскированные» Ц, напр. монофенилуретан — продукт р-ции между II и фенолом. В процессе сушки пленки лака ($\sim 180^\circ$) монофенилуретан разлагается на первоначальные компоненты, причем II, вступая в дальнейшую р-цию с I, образует нерастворимое эластичное покрытие. Приведены в виде графиков и таблиц данные испытания проводов с изоляцией из Л. По нагревостойкости они превосходят провода с изоляцией на поливинилцетиловой основе и не требуют зачистки изоляции при лужении проводов.

Н. Гарденин

79661. Отверждение полиэфирных смол катализаторами и некоторые факторы, влияющие на этот процесс. Мальта (Die Aushärtung von Polyesterharz-Katalysator-Gemischen und einige der diese Aushärtung beeinflussenden Faktoren. Maltha P.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 3, 163—169 (нем.; рез. англ., франц., исп.).

Исследовалось влияние на отверждение полиэфирных смол различных катализаторов, ускорителей, промоторов, регуляторов процесса отверждения, пигментов и наполнителей. Исследования производились с промышленными полиэфирными смолами. В качестве ускорителей полимеризации испытывались мыла различных металлов. Время желатинизации определялось при т-рах от 20 до 50° . При этом было установлено, что с катализатором перекисью циклогексанона (циклокс) металлы по убыванию их ускоряющего действия могут быть расположены в ряд: Co , Mn , Fe , Cu , Al не оказывает ускоряющего действия. При применении как катализатора перекиси метилэтилкетона (бутанокс) получается только та разница, что Mn и Fe меняются местами. Испытания, проведенные при 70° , подтвердили, что Co является наиболее сильным ускорителем. При испытании комбинации Co с другими металлами оказалось, что добавка к Co , Fe , Pb , Zn и Cr ускоряет, добавка Ca , Ni , Cd , Zn , Ce , Cu и Mn замедляет полимеризацию. Для предотвращения преждевременной полимеризации жидких полиэфирных смол применяют стабилизаторы или ингибиторы, обычно в-во фенольного характера (гидрохинон, трет-бутилкатахен и т. д.). Из промоторов — в-в, которые сами по себе не оказывают ускоряющего влияния на процесс полимеризации, но способствуют полимеризации в присутствии катализатора и ускорителя — испытывали диметиланилин (ДМА). Установлено, что в присутствии ДМА ускоряющее действие оказывают металлы Co , Ce , Pb и Fe , замедляющее — Ca , Cr , Zn , Zr , Cd , Mn , Ni , Cu . Для устранения отрицательного

влияния на процесс отверждения смолы кислорода воздуха применяют добавку к полиэфир-в-в, образующих на его поверхности пленку (воски, парафин, стеариновая к-та). Для увеличения срока жизни полиэфирного лака без замедления отверждения лаковой пленки в лак добавляют небольшие кол-ва метанола; для более длительного сохранения смолы в вязкотекучем состоянии применяют комбинированные перекисные катализаторы. Исследование влияния на полиэфирные композиции добавок небольших кол-в 30 различных р-рителей показало, что, напр., ароматич. и гидроароматич. р-рители действуют как замедлители желатинизации в композициях, содержащих ацильные перекиси, и как ускорители при гидроперекисях; сложные эфиры в обоих случаях являются слабыми замедлителями. Испытывавшиеся наполнители и пигменты на системы, содержащие перекись бензоила и ДМА, оказывают незначительное замедляющее действие, а на композиции, содержащие бутанокс и Со-ускоритель, — в большей или меньшей степени замедляющее действие.

С. Шишкин

79662. Связующие из эмульсионных сополимеров винилацетата. Палмер, Касс (Vinyl acetate emulsion copolymer vehicles. Palmer John F., Jr., Cass Robert A.), Paint. Ind. Mag., 1957, 72, № 5, 8, 10, 15, 18, 20, 67; Amer. Paint J., 1957, 41, № 31, 16—17, 20, 22, 24—25, 28, 30—31, 34, 36—37 (англ.). Описано получение и применение в качестве связующих внутренне пластифицированных эмульсионных сополимеров винилацетата с дибутилфумаратом (I) и дибутилмалеатом (II). Проведены исследования эмульсий этих сополимеров. Приведены кривые, иллюстрирующие развитие типичного процесса полимеризации во взаимосвязи с временем р-ции и т-рой. Установлено, что время р-ции изменялось с изменением соотношений винилацетата и I или II. Проведены испытания твердости, т-ры гибкости, прочности на растяжение, относительного удлинения на разрыв и модуля эластичности отвержденных пленок сополимеров. Установлено, что II является лучшим внутренним пластификатором, чем I. I более эффективно понижает т-ру гибкости, чем II, при замене его в кол-ве > 20% и менее эффективно, чем II, при замене его в кол-ве ≤ 20%. Уменьшение прочности на растяжение наблюдается в большей степени с увеличением кол-ва II, чем при I. I и II улучшают гибкость сополимерной пленки, но II дает лучшие результаты. Модуль эластичности уменьшается с увеличением процента сомономеров; II влияет сильнее, чем I в том же кол-ве, на основе график. данных можно рассчитать его относительную эффективность. Соответственно дифракции X-лучей, воздействию которых подвергались пленки, получавшиеся из эмульсий, можно считать, что полимеры полностью аморфны. Сделан вывод, что физ. свойства основных красочных пленок сополимеров с II лучше, чем с I, но все же II не применяется так широко в сополимерах, как I, вследствие медленного протекания р-ции, хотя это несколько уравновешивается возможностью применения его в меньших кол-вах для получения пленок с такими же свойствами.

Б. Шемякин

79663. Сравнение поливинилацетатных эмульсионных красок с красками на основе сополимеров винилацетата. Флетчер, Вильсон (A comparison of vinyl acetate homopolymers and copolymers in emulsion paints. Fletcher A. C., Wilson P. J.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, 40, № 8, 693—703 (англ.).

Сравнивали свойства эмульсионных лаков (ЭЛ) и покрытий, полученных на их основе, содержащих в качестве пленкообразующих различные сополимеры винилацетата (СВА) и пластифицированные поли-

винилацетаты (ППВА). В качестве СВА были испытаны 7 промышленных образцов, точный состав которых не указан (упомянуто, что это СВА с эфирами акриловой, малеиновой и фумаровой к-т) и 4 образца сополимеров, содержащих винилацетат и каприново-виниловый эфир (в отношениях 90:10, 85:15, 80:20, 80:25), а в качестве ППВА — 3 образца поливинилацетата с различными пластификаторами (дибутилфталатом, ди-(бутоксизтил)-фталатом и полиэфиром). Сравнение проведено для ЭЛ по дисперсности, абс. вязкости при 25°, степени полимеризации пленкообразователей, для не пигментированных покрытий — по прозрачности, эластичности, потери летучих при нагревании, удлинению под нагрузкой, для ППВА — по эластичности, потере в весе при нагревании, цветности и атмосферостойкости (в естественных условиях и при ускоренных испытаниях), прочности к истиранию и др. Сравнения показали, что СВА имеют преимущество только перед ППВА, содержащими легколетучий пластификатор и ничем не отличаются от ППВА, содержащих труднолетучий пластификатор. М. Баркова

79664. Значение водных дисперсий для производителей и потребителей малярных красок. Биле, Фациус (Die Bedeutung der wäßrigen Dispersionen für Hersteller und Verarbeiter von Anstrichstoffen. Biele M., Facius R.), Plaste und Kautschuk, 1958, 5, № 3, 121—124; № 4, 165—167 (нем.).

Водные дисперсии (I) имеют большое значение для замены ценных природных продуктов и, особенно, высыхающих масел. Рассмотрены общие понятия о I, типы I синтетич. в-в, пленкообразование, способы анализа I и вспомогательных в-в, получение, контроль качества, упаковка и хранение литексных красок. Для пигментирования последних, для внешних покрытий наиболее пригодны рутильная TiO_2 , красные, желтые и через железистоокисные пигменты, окись хрома, фталоцианиновый синий, кадмий желтый, перманент красный и газовая сажа; для внутренних покрытий наиболее пригодны анатазная TiO_2 , литопон и ряд органич. пигментов и красителей. В качестве наполнителей и субстратов пригодны бланфикс, каолин, тальк, слюда и тяжелый шпат.

Б. Шемякин

79665. Синие пигменты. Получение, физико-механические свойства и области применения. Герман (Blaupigmente. Herstellung, chemischer und physikalischer Aufbau und Anwendungsgebiete. Hermann Erwin), Farbe und Lack, 1958, 64, № 3, 130—135 (нем.).

Подробно описаны известные методы получения и свойства ультрамарина (I), милори (II) и фталоцианинового синего (III). Приводятся результаты проверки стойкости I, II и III при нагреве до 100—550° и к действию р-ров H_2SO_4 , NaOH и Na_2CO_3 при конц-ях 0,01—30%. Т-ра нагрева, не вызывающая изменения пигмента, ограничивается для I 300°, для II 150° и для III 250°. Отмечается, что щелочестойкая марка II сравнительно плохо противостоит действию даже 0,01 и 0,1%-ным р-рам NaOH и Na_2CO_3 и абсолютно нестойка к более конц. р-рам. Рекомендуются применять I только в строительных красках, II — в эмалях темных тонов вследствие плохой светостойкости в разбеленном виде, а III — только в светлых эмалях ввиду бронзирования. Описаны другие синие пигменты — марганцевый и кобальтовый, обладающие плохой укрывистостью, легко восстанавливающийся индиго и нестойкие фаналевые.

К. Беляева

79666. Поправка к статье Краусса «Применение силиконовых смол для теплостойких покрытий». — (Berichtigung.—), Elektrotechnik und Maschinenbau, 1957, 74, № 22, 520 (нем.). См. РЖХим, 1958, 41678

79667. Антикоррозионные краски. Обзор литературы за 1957 г. Эйнеберген (Aangroeiwerende verven. (Literatuur-Overzicht 1957). Eijnsbergen J. F. H. v.), Chem. en pharmas. techn., 1958, 13, № 14, 198 (гол.)

79668. Антикоррозионные краски на основе синтетических смол. Фудзисава (Fujisawa Otozo), Нихон кикай гаккайси, J. Japan Soc. Mech. Engrs, 60, № 458, 330—335 (японск.)

79669. Об эмалях горячей сушки. Клингнер (Über 80°-Einbrennlacke. Klingner H.-J.), Plaste und Kautschuk, 1958, 5, № 2, 83—84 (нем.)

Согласно атмосферным и производственным испытаниям при 80° новых эмалей горячей сушки (состав не указан), они не уступают по свойствам, применяемым в настоящее время, эмалям, требующим т-ры сушки 120°.

К. Беляева

79670. Исследование покрытий на основе высокополимеров, содержащих ортофосфорную кислоту. Жиркова Е. М., Дринберг А. Я., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 41, 169—183

Исследовался механизм защитного действия фосфатизирующего грунта (I) на основе поливинилбутирата (II) и цинкового крона. В противоположность ранее высказанным положениям, установлено, что реакция между II и H_2PO_4 в отсутствие цинкового крона не происходит. II взаимодействует по гидроксильным группам с комплексной хромофосфатной солью, образующейся из Cr^{3+} и H_2PO_4 . Проверка свойств I показала, что коррозионная стойкость покрытия I не зависит от продолжительности и т-ры сушки. Срок использования I после смешения полуфабрикатов не должен превышать 8 час., так как по истечении этого времени уменьшается кол-во образующихся на поверхности фосфатов и снижается адгезия.

К. Беляева

79671. Структура пленок травящих грунтов. Колман, Уэле (The film structure of etching primers. Coleman L. J., Wells H.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, 40, № 12, 1051—1059 (англ.)

Изучалась структура поверхности пленок химически активных грунтов (I), нанесенных на пластины из различных материалов (сталь, алюминий, дюралюминий, марганцевый сплав, жель, стекло и др.). В качестве грунтового состава использовалась двухкомпонентная смесь, состоящая из 100 вес. ч. основного (поливинилбутираль 13,0, $ZnCrO_4$ 12,0, асбестин 2, метилэтилкетон 36,0 и метиловый спирт 37) и 42,5 вес. ч. кислого (85%-ная фосфорная к-та 6,5, *n*-бутанол 36,0) компонентов. Установлено, что пленки I, имеющие сразу же после нанесения ячеистую структуру поверхности, после высыхания приобретают более резко выраженную, сетчатую структуру, наличие которой обуславливает последующее хорошее сцепление верхнего слоя краски со слоем I, что позволяет рекомендовать микроскопич. анализ для контроля качества грунта.

М. Баркова

79672. Полиэфирные — покрытия будущего. Чандлер (Polyesters: coatings of the future. Chandler R. H.), Paint Manufact., 1958, 28, № 5, 141—143 (англ.)

Отмечается возможность получения блестящих, не требующих шлифовки и полировки покрытий полиэфирными лаками (I) при введении взамен воска и парафина 0,2—2,0% алкидных смол, модифицированных ненасыщ. жирными к-тами. При изготовлении эмалей на I установлено, что лучшие свойства обеспечивает TiO_2 . Сажа и фталоцианиновый голубой значительно замедляют полимеризацию и требуют введения наиболее активных ускорителей (напр., диметиланилина). Такие пигменты, как цинковый крон, кобальт синий, окись хрома, свинцовые кроны, железистые окислы, кадмиевые ускоряют полимеризацию. Атмосферостойкость пигментов в эмалях на I аналогична стойкости на дру-

гих связующих. Жизнеспособность I после введения катализатора составляет 15—20 мин. при 22°. Значительное замедление желатинизации без удлинения времени высыхания может быть достигнуто введением 5% метанола. Нанесение I двухсопловым пульверизатором представляет трудности при дозировке больших кол-в I с небольшой добавкой катализатора. Поэтому рекомендуется наносить I наливом или распылением при раздельном последовательном нанесении полуфабриката I с интервалом 15 мин. Время высыхания I при 18—23° составляет 15—24 часа и может быть сокращено до 4 час. при применении инфракрасной радиационной сушки при 50—60°. Преимущества I перед нитролаками заключаются в высоком сухом остатке и в стойкости покрытий к тепловым, хим. и механич. воздействиям. Отмечается высокая токсичность I и возможность их применения параллельно с нитролаками в одном помещении.

К. Беляева

79673. Краски для нанесения на влажную и (мокру) поверхность. Лейзер (Entfeuchtungsfarben und Entfeuchtungsanstriche. (Anstriche auf «taufeuchten» Untergründen). Leuser W.), Ind.-Anz., 1956, 78, № 92, 1370—1379 (нем.)

Разработан тип красок, пригодных для нанесения на мокрую поверхность металла. Краски содержат добавки аммонийных мыл (напр., олеата аммония), эмульгирующих воду, находящуюся на поверхности при нанесении краски.

М. С.

79674. Грунты для покрытий горячей сушки на основе поливиниловых смол. Мак-Найт (Primers for baked vinyl finishes. McKnight W. H.), Amer. Paint J., 1957, 42, № 13, 100, 102, 104, 106, 108 (англ.)

Разработан грунт, пригодный для нанесения на него пластизолы и органозолы и других покрытий на основе поливиниловых смол (I). Рецелтура грунта (в %): TiO_2 28,5; терморезистивная резольная смола (СКР-2620) 23,8; сополимер VMCH (из 86% винилхлорида, 13% винилацетата и 1% малеинового ангидрида) 4,8; метилэтилкетон 23,8 и метилизобутилкетон 19,1. Указанные две смолы не совмещаются, но при повышенной т-ре они образуют достаточно гомог. пленку грунта, не размягчающуюся под действием пластификаторов, содержащихся в пластизолах и поэтому не теряющую адгезии. Отмечается, что противопоставлено наносить I на грунты, содержащие водорастворимые пигменты (напр., цинкхромат), так как при погружении в воду таких покрытий, на них происходит образование осмеч. пупырей вследствие того, что пленки I обладают низкой водопроницаемостью.

К. Беляева

79675. Противокоррозионные свойства эпоксицианированных масел. Чатфилд (The anti-corrosive properties of epoxidised oils. Chatfield H. W.), Paint, Oil and Colour J., 1958, 133, № 3097, 398—399 (англ.)

Проведены опыты по применению эпоксицианированного масла (ЭМ) для модифицирования составов для противокоррозионных покрытий. ЭМ получали из поливысыхающего масла, оно содержало 3—4 эпокси-группы на молекулу. Испытания противокоррозионной активности (ПА), проведенные с непигментированным масляно-смоляным связующим на основе льняного масла и копала, показали, что благоприятные результаты получаются при добавлении 2% ЭМ; установлено, что коррозия уменьшается почти пропорционально увеличению содержания ЭМ.

Б. Шемякин

79676. Исследование лакотехнических свойств масел дикой вишни в сравнении с тунговым, льняным и изомеризованным льняным маслами. Алпар (Lacktechnische Untersuchung des Mahaleböls im Vergleich zum Holzöl, Leinöl und isomerisierten Leinöl. Alpar Saffet), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 10, 846—850, 851 (нем.)

Масло (I), получаемое из косточек дикой вишни,

содержит влестоариновую и линолевую к-ты, в сыром состоянии высыхает исключительно быстро, образует водостойкие, очень незначительно желтеющие пленки. Проведены исследования возможности применения масла для масляных красок и лаков. Приведены сравнительные свойства I, тунгового (II), льняного (III) и изомеризованного (IV) льняного масел. Пленки I много мягче пленок II и III, имеют водостойкость почти такую же, как и пленки III, щелочестойкость как III и IV, эластичность всех пленок одинакова. Приведено сравнение свойств пленок, пигментированных TiO_2 и ZnO . По скорости высыхания от пыли и скорости полного отверждения красок на TiO_2 они распределялись в следующей убывающей последовательности: IV, I, II, III. По твердости пленок лучшие показатели были у II, затем у IV, I и III; по эластичности пленки I почти равноценны пленкам III. Адгезия была у всех пленок хорошая. При искусств. старении глянцев пленок I уменьшался, но не так сильно, как у пленок II. При сравнении красок на ZnO с красками на TiO_2 показано, что все пленки, кроме пленок III, высыхали значительно быстрее, все имели почти такую же твердость, такую же хорошую адгезию, но уменьшение глянца в условиях искусств. старения. Испытаны лаки, получившиеся при комбинировании I с другими маслами и смолами. Опыты показали, что I, имеющее сопряженные двойные связи, подобно IV, при получении алкидных смол давало более быстрое увеличение вязкости, чем III. Поэтому в случае маслонасыщ. алкидных смол, на основе I невозможно получить смолы такого же состава, как с III; только при увеличении кол-ва глицерина можно предотвратить желатинизацию, но при этом возникает другой недостаток, напр., ухудшение водостойкости пленок.

Б. Шемякин

79677. Исследование болгарского таллового масла с целью выявления возможности изготовления на его основе лаков и олиф. Ранков, Попов, Чобанов (Untersuchungen über das bulgarische Tallöl in Bezug auf seine Verwendung als Basis für die Firnis- und Lackbereitung. Rankoff G., Popoff A., Tschobanoff D.), Докл. Болг. АН, 1957, 10, № 6, 469—472 (нем.; рез. русск.).

Талловое масло (I) подвергалось двукратной перегонке в вакууме (давл. 1 мм Hg) с отбором трех фракций — до 200° , $200-210^\circ$ и $210-220^\circ$. Полученные фракции и сырое I этерифицировали глицерином и затем полимеризовали в токе CO_2 при $280-300^\circ$ до вязкости 3—4 сек. Сравнительная проверка пленкообразующих свойств полученных основ показала медленную скорость высыхания и низкую водостойкость для всех образцов и не определила преимуществ отдельных фракций перед сырым I. Установлено, что I может применяться только в смеси с высыхающими маслами. Приведены данные анализа исходных продуктов и показатели физ.-мех. свойств основ.

К. Беляева

79678. О развитии техники дегидратирования касторового масла. Краткий хронологический обзор по литературным данным. Моргнер (Über die Entwicklung der Dehydratisierungstechnik für Rizinusöl. Kurzer chronologischer Abriss nach dem Stand der Literatur. Morgner J.), Plaste und Kautschuk, 1958, 5, № 4, 163—165 (нем.).

79679. ИК-спектр льняного масла. Его применения к полимеризованным маслам, глицеральным смолам, модифицированным маслам. Эльм, Молин (Spectres infra-rouges de l'huile de lin. Applications aux staudolies, résines glycérophthaliques et huiles modifiées. Helme J. P., Molins J.), Peintures, pigments, vernis, 1957, 33, № 6, 524—543 (франц.).

Проведено обследование образования и структуры глицеридов льняного масла с помощью ИК-спектрофотометрии. Полоса $10,35 \mu$, характерная для свободных

транс-форм, почти невидимая в сыром, нейтрализованном и окисленном маслах, имеет высокую интенсивность (величину ее определяли относительно), во всех маслах, полимеризованных под действием тепла. Это приводит к гипотезе о *цис-транс*-изомеризации (И), предшествующей полимеризации. При И аргентинского масла (AM), проведенной с помощью различных катализаторов (10% Se при 200° дало 35% превращения), значительно уменьшается время полимеризации: через 7 час. нагревания при 295° вязкость изомеризованного масла составила 80 *пуаз*, а неизомеризованного 18 *пуаз*; содержание диенонов повысилось с 0,4 до 0,9%. При получении моноглицеридов равновесие смеси зависит от соотношения масло:глицерин, т-ры, кол-ва катализатора (его природа практически не сказывается). Кинетику р-ции наблюдали по растворимости моноглицерида в метаноле или этаноле. Изучение конденсации моноглицерида с фталевым ангидридом (опыты проводили с 4 различными маслами) показало, что удаление хроматографированием некоторых примесей увеличивает скорость полимеризации смолы, больше чем увеличение йодного числа. Рекомендуют проводить И высыхающих и полувсыхающих неконъюгированных масел в присутствии добавок (винильных мономеров), хотя это связано с рядом побочных р-ций. И масла улучшает качество красок, получаемых на его основе.

В. Брейтман

79680. Промышленные защитные покрытия. Состав и применение. Макрей (Formulation and performance. Macrae J.), Corros. Technol., 1957, 4, № 6, 183—188 (англ.).

Рассматриваются методы подготовки под окраску поверхности металла. Приводятся основные принципы выбора отделочных красок для различных целей.

В. Притула

79681. О плановой организации окрасочных работ. Грей (How to organize your painting program. Gray L. W. T.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 1, 129—131 (англ.).

Общие рекомендации о планировании и выполнении окрасочных работ при нанесении защитных покрытий на стальные поверхности, включая подготовку последних и выбор способов окраски во взаимосвязи с требованиями экономии.

Б. Шемякин

79682. Разрушение красочных покрытий под действием загрязненного воздуха. Ларсон (Air pollution damage to paint. Larson Ralph I.), Amer. Paint J., 1957, 42, № 5, 94—95, 98, 100, 104, 108—109 (англ.).

Многие защитные покрытия относительно стойки к воздействию кислорода воздуха, но менее стойки к воздействию озона, окислов азота и перекисей. Большое влияние на покрытия оказывает SO_2 , меньшее влияние имеют H_2S , HCl , HNO_3 ; известное влияние на разрушение покрытий оказывают микроорганизмы из воздуха. При загрязненном воздухе скорость коррозии увеличивается пропорционально влажности воздуха. Наибольший вред покрытиям причиняет промышленная атмосфера. Краски, пигментированные хроматом цинка или Al-пудрой, защищают лучше, чем пигментированные Zn-пылью, ZnO или окисью железа. Библ. 18 назв.

Б. Шемякин

79683. Промышленная окраска машин. Бейелер, Ругли (Die industrielle Maschinenlackierung. Beyeler Emil, Ruggli Emil), Maschinenmarkt, 1957, 57, № 48, 68—76 (нем.).

Известные сведения о технологии окраски. Я. Матлис (Критическое освещение физических основ процесса нанесения лаков распылением. Бус (Beschriften durch Spritzen, Sprühen und Vernebeln physikalisch kritisch beleuchtet. Buhs A., Sr.), Industrie-Lackier-Betrieb, 1957, 25, № 11, 301—303 (нем.).

Для нанесения слоя лака распылением необходимо соблюдать ряд условий — т-ру и влажность воздуха, давление воздуха в распылителе, диаметр сопла. Кроме того, очень важно знать и уметь подсчитать поверхность частиц тумана, размеры которых могут колебаться от 0,001 мк до 0,4 мк (т. е. в 400 раз). Это приводит к тому, что частицы с меньшим диаметром отдают большее кол-во р-рителя, чем большие частицы, вследствие чего вязкость краски по пути от распылителя до поверхности меняется неодинаково. Во избежание этих трудностей для нитролаков надо варьировать содержание сухого остатка в лаке зимой и летом. Особенно важно это для полиэфирных лаков с высоким содержанием сухого остатка, так как для полиэфиров незначительное изменение конц-ии вызывает большое изменение вязкости.

Г. Цейтлин

79685. Нанесение газопламенных полиэтиленовых покрытий по теплоизоляционным прослойкам. Козловский А. Л., Тр. Всес. н.-и. ин-та автоген. обработки металлов, 1957, вып. 4, 125—136

Для нанесения газопламенных покрытий требуется предварительный нагрев покрываемых поверхностей до т-ры размягчения (растекания) наносимого материала, которая для полиэтилена (ПЭ) составляет 200°. Различие в коэф. теплового расширения металлов и покрытия из ПЭ приводит к растрескиванию последнего при охлаждении. Разработан метод нанесения ПЭ, позволяющий исключить предварительный подогрев металла, что предотвращает растрескивание покрытия. Метод заключается в нанесении ПЭ на грунтовочные эластичные теплоизоляционные слои (полиуретановые, алкидностирольные и из клея ВДУ). Помимо улучшения качества покрытия, сокращается расход горючего газа и воздуха, так как теплопроводность изоляционного слоя значительно ниже, чем металла. Подробно описана технология нанесения ПЭ по новому методу.

К. Беляева

79686. Защитные трафареты из армированных эпоксидных смол для двухцветной окраски распылением. Мартин (Reinforced epoxy spray masks for two-tone painting. Martin C. B.), Plast. Technol., 1958, 4, № 1, 41—43, 59 (англ.)

Отмечаются преимущества защитных трафаретов (Т) для двухцветной окраски распылением, изготовленных из жидкой эпоксидной смолы с аминным отвердителем, армированной стеклотканью. Возможность придания любой формы и стойкость к р-рителям после отверждения позволяют применять такие Т для окраски различными лакокрасочными материалами изделий даже сложной конфигурации. Описана технология изготовления Т на основе пропиточной смеси, состоящей (в вес. ч.) из 100 смолы Ероп 815, 30 тиксола LP-3, 20 инертного наполнителя, 2 тиксотропного агента и 10 диэтилентриамин.

К. Беляева

79687. Скорость полета и температура частиц при газопламенном напылении полиэтилена. Антошин Е. В., Немковский И. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та автоген. обработки металлов, 1957, вып. 4, 115—124

Ввиду отсутствия способов непосредственного измерения т-ры летящих в газовом потоке частиц, ее определяли расчетным путем, для чего экспериментально были определены следующие параметры при газопламенном напылении полиэтилена (ПЭ): скорость и продолжительность полета частиц ПЭ и т-ра газового потока. Установлено, что т-ра частиц ПЭ в струе составляет 80—190°, что обуславливает попадание их на покрываемую поверхность в размягченном или расплавленном состояниях. Приведены схема и описание прибора, сконструированного для определения скорости полета частиц ПЭ.

К. Беляева

79688. Окраска крупногабаритных самолетов. Диккинсон (Painting big airplanes. Dickenson

T. A.), Industr. Finish., 1958, 34, № 3, 60, 62, 64 (англ.)
Для окраски крупногабаритных самолетов оборудован ангар, характерными особенностями которого являются освещение ртутными лампами и высокая кратность воздухообмена.

К. Беляева

79689. Влажность, конденсация влаги, ржавление и образование плесени. Причины этих явлений и способы устранения. Бюрер-Закс, Бюрер-Закс (Feuchtigkeit, Kondenswasser, Rost und Schimmelbildung, deren Ursachen und deren Verhinderung. Bühner-Sax Erika, Bühner-Sax Eugen), Farbe und Lack, 1958, 64, № 3, 135—137 (нем.)

Пониженная влажность в помещении, обуславливающая при понижении т-ры конденсацию влаги на покрытиях строительными красками, вызывает побеление и образование налетов ржавчины и плесени. Эти явления могут быть устранены путем постройки зданий с хорошей вентиляцией, регулярным отоплением и с изоляцией стен и крыши. В случае конструктивных затруднений для реализации этих рекомендаций указана возможность применения пористых водонепроницаемых покрытий тощими эмульсионными красками на основе бланфиска и извести, или нанесения на покрытия силиконовых составов с целью придания им способности не смачиваться водой. Образование плесени может быть предотвращено путем изготовления красок на ZnO, или введением фунгицидов.

К. Беляева

79690. О поведении ненасыщенных полиэфирных лаков при грунтовании различными лакокрасочными материалами. Вейгель, Геринг (Über das Verhalten ungesättigter Polyesterlacke bei Grundierung mit verschiedenen Lackrohstoffen. Weigel K., Gerling H.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1958, 60, № 3, 207—208 (нем.)

Испытан ряд лакокрасочных материалов на совместимость с ненасыщ. полиэфирными лаками, при применении их для грунтования предварительно обработанных образцов дерева и стекла. Приведены таблицы с результатами опытов.

Б. Шемякин

79691. Лаки в металлообрабатывающей промышленности. Штрашиль (Lacke in der metallverarbeitenden Industrie. Wesen und Zusammensetzung. Straschill Max), Metall — Reinig. + Vorbehandl., 1958, 7, № 3, 41—43 (нем.)

Общие instructивные сведения о лаках и их применении для противокоррозионной защиты.

Б. Шемякин

79692. Характеристика атмосферостойкости прозрачных лаков для наружной отделки дерева. Эстрада (Exposure characteristics of clear finishes for exterior wood surfaces. Estrada Neil), Forest Prod. J., 1958, 8, № 2, 66—72. Discuss., 72 (англ.)

В Калифорнии и других климатич. зонах США проводились атмосферные испытания прозрачных покрытий, нанесенных на древесину красного дерева, красного кедра и сосны. Установлено, что ни один из испытанных материалов (26 видов олиф, лаков и эмульсий), даже при нанесении 3 слоями, не обеспечивает получение покрытия, стойкого в атмосфере в течение 21 месяца. Наиболее хорошие результаты получены с лаками на основе алкидных смол, модифицированных соевым маслом (пентафталевой 65%-ной и гли(изо)фталевой 80%-ной жирности). Однако в жестких климатич. условиях и эти лаки дают отслаивание пленки. Плохие результаты были получены с различными олифами, эмульсиями и лаками на таких смолах как модифицированные эпоксидные (эфир смолы Ероп 1004 и к-т дегидратированного касторового масла и сплав смолы Ероп 1004 с соевым маслом) и силиконовые. Пленка наиболее быстро разрушается на сосне (на красном дереве и кедре пленки ведут себя одинаково). Некоторое улучшение атмосферостойкости наблюдается при введении в лаки фунгицидов и абсорбентов

УФ-света (Увинал М-40, добавка 0,5% на связующее). Значительное улучшение атмосферостойкости в большинстве случаев было достигнуто при предварительном нанесении малопигментированного грунта на красном железосинем пигменте.

79693. Предупреждение дефектов пленки краски, вызываемых размытием растворителем. Джонсон (Overcoming paint film defects caused by solvent wash. Johnson E.), Prod. Finish., 1957, 10, № 1, 61—63, 120 (англ.)

После стекания избытка краски (К) с поверхности изделий, окрашенных окунаем и обливанием, и последующей сушки изделий у кромок, углублений, швов и на других участках поверхности иногда наблюдается отсутствие слоя К или образование слоя пониженной толщины. Причиной этого является наличие в зоне стекания или сушки большого кол-ва тяжелых паров растворителей (Р), задерживающихся в таких местах, понижающих вязкость еще не высохшей К и вызывающих ее стекание с указанных мест. Такое явление наблюдается также, если окрасить распылением внутреннюю поверхность бидонов с узким отверстием и поставить для сушки отверстием, обращенным вверх. Во избежание этого дефекта, называемого размытием действием Р, предлагается: 1) разбавлять К с помощью Р в миним. степени, необходимой для хорошего распределения К по поверхности; 2) применять полуматовые, а не глянцевые К, так как они содержат больше пигментов и для разведения до нужной вязкости требуют меньшей затраты активных Р; 3) использовать К темных тонов, так как на них размышающее действие менее заметно, чем на светлых; 4) обеспечить медленную циркуляцию воздуха при стекании и сушке К (быстрая циркуляция может вызвать плохой розлив), размещать окрашенные детали на достаточном расстоянии друг от друга; 5) производить окунаем не вручную, а на конвейере, с медленным извлечением деталей из ванны и, желательно, с покачиванием их.

М. Гольдберг
79694. Подготовка металлических поверхностей для лакирования. Кольхазе (Vorbereitung von Metalloberflächen für eine nachfolgende Lackierung. Kohlhasse H.), Feingerätetechnik, 1958, 7, № 1, 38—41; № 2, 86—90 (нем.)

Обзор способов травления, пескоструйной очистки и фосфатирования металлич. поверхностей из стали, Al и Al-сплавов, электролитич. и хим. окисления Al и Al-сплавов. Сделан вывод, что при подготовке к лакированию стальных изделий преимущество имеет способ фосфатирования, а при подготовке поверхностей из Al и Al-сплавов — способ электролитич. окисления и, с некоторыми ограничениями — способы хим. обработки и фосфатирования. Библ. 30 назв.

Б. Шемякин
79695. Влияние поверхностно-активных соединений на ненасыщенные полиэфирные. Вейгель, Геринг (Der Einfluß kapillaraktiver Verbindungen auf ungesättigte Polyester. Weigel Kurt, Gehring Heinz), Dtsch. Farben- Z., 1957, 11, № 9, 356—360 (нем.)

Поверхностно-активные в-ва (I), применяемые для предварительной обработки поверхности перед нанесением на нее лакового слоя, нельзя полностью удалить с поверхности, вследствие чего важно установить их влияние на свойства лака. Установлено, что присутствие некоторых I резко сказывается на процессе сушки и отверждения полиэфирных лаков, что необходимо учитывать при лакировании.

Г. Цейтлин
79696. Определение полируемости полиэфирных лаков. Нисен (Zur Prüfung der Schwabelfähigkeit von Polyesterlacken. Niesen Herbert), Industrie-Lackier-Betrieb, 1958, 26, № 5, 127—132 (нем.)

Разработана методика определения полируемости

полиэфирных лаков (I) путем измерения блеска покрытия в процессе полировки пастой (приведены схема и описание аппарата для полировки). Предлагаемая методика может служить для разработки рецептуры I, что иллюстрируется рядом кривых, показывающих изменение блеска при полировке I, с различным содержанием стирола, позволяющих установить его оптимальное кол-во, а также исследовать влияние различных добавок, условий сушки, толщины слоя грунта и для подбора оптимальных условий механич. полировки. Указывается на то, что помимо показателей шлифуемости и полируемости I одним из решающих критериев оценки I является эластичность их пленок. Так хрупкие I дают глубокие большие трещины после 1 цикла испытаний при перепаде т-р от 18—23° до —20° при наличии на покрытии отверстий, полученных при забивании гвоздей (при креплении фурнитуры, замков и т. п.) при изготовлении мебели.

К. Беляева
79697. Определение полувывсыхающих масел в оливковом масле. Визерн, Гийо (Caractérisation des huiles demissicatives dans l'huile d'olive. Vizern, Guillot), Chim. analyt., 1958, 40, № 4, 118—119 (франц.)

Осадок тетрабромидных соединений, нерастворимых в петр. эфире, может характеризовать присутствие диалкиридов линолевой к-ты, не содержащихся в оливковом масле, но входящих в состав полувывсыхающих масел.

Б. Шемякин
79698. Разбавляющая способность белых пигментов. Грасман, Валет (Das Aufhellvermögen der Weißpigmente. Graßmann W., Valet G.), Farbe und Lack, 1958, 64, № 5, 242—249 (нем.)

Разбавляющая способность (РС) белых пигментов и точное определение этого фактора имеют практически важное значение. Описаны основы и рассмотрены фотометрич. и визуальный (по DIN 53191) способы определения РС; обсуждены отличия этих способов от других и возможные ошибки при определении. Библ. 11 назв.

Б. Шемякин
79699. Краски, стойкие к загрязнению и образованию пузырей. Ваннон (Blister- and stain-resistant paints. Vannoy W. G.), Forest Prod. J., 1958, 8, № 1, A17—A20 (англ.)

Испытывались 4 белых строительных краски (приведены рецептуры): две алкидных (I) — на основе анатазной и рутильной TiO_2 и две эмульсионных краски — акрилатная (II) и поливинилацетатная (III) (II и III на смеси рутильной и анатазной TiO_2). Испытания проводились в Делавере и состояли в проверке адгезии методом решетки при нарезке 11 перпендикулярных полос с интервалом 1,4 мм (с получением 100 квадратиков), определении стойкости к образованию пузырей при нанесении покрытий на пористые стены дома, внутри которого создавались различные т-ра и относительная влажность; атмосферостойкость покрытий оценивалась по степени меления и стойкости к загрязнению. Установлено, что наиболее хорошие результаты дают покрытия красками I, II и III, нанесенными по свежей древесине, и II и III при нанесении их на древесину с удаленным старым красочным слоем. Отмечается, что при нанесении указанных красок непосредственно по старому слою I на анатазной TiO_2 получаются покрытия с неудовлетворительными показателями.

К. Беляева
79700. Испытание латексных и эмульсионных красок. Уэстгейт (Report of activities of subcommittee XII. On latex and emulsion paints. Westgate M. W.), Amer. Paint J., 1957, 41, № 35, 86, 88, 90, 95—96, 98 (англ.)

Проводилось уточнение методов испытаний эмульсионных красок (ЭК). Установлено следующее: 1) стойкость пленок ЭК к мытью и прочность на исти-

вание моющими р-рами зависит от времени выдержки покрытия перед испытанием, состава моющего р-ра и нагрузки на истирающее приспособление (колебание толщин покрытия от 40 до 125 μ не оказывает влияния); 2) ускоренная проверка стабильности при хранении ЭК при +50° в течение 0,5—2,0 месяцев эквивалентна практич. хранению в течение 1 года при +25°; 3) испытание на сгущивание дает лучшие результаты при толщине сырого слоя краски 75 μ , выдержке покрытия в течение 16 час. при 20° и 50% относительной влажности; 4) шкала атмосферостойкости для оценки покрытий ЭК должна быть дополнена такими видами разрушений, как водяные пятна, загрязнение, образование пузырей, гнивание. Определения стойкости ЭК к замораживанию-оттаиванию и запылению, а также покрытий из ЭК к побелению и к действию микроорганизмов дают расходящиеся результаты.

К. Беляева
79701. Измерение блеска восковых покрытий. Престинг, Тиль (Glanzmessungen an Wachsüberzügen. Presting W., Thiel E.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1958, 60, № 1, 16—22 (нем.)

Описано измерение блеска восковых покрытий с помощью фотоэлемента. В качестве эталона принята черная стеклянная пластинка с 5%-ным отражением. Показано, что пасты с содержанием твердых восков (ТВ) 5% обладают высоким индексом блеска (ИБ), возрастающим даже после 200 двойных ходов полировочной машины, в то время как пасты с 3—5% ТВ теряют блеск после 80 ходов. Толщина слоя покрытия после полировки, приводящей к потере до 64% пасты, составляет 2—5 μ и тем больше, чем выше содержание ТВ в пасте. Рекомендуется предварительная очистка поверхности бензином или CCl_4 . Гладкие поверхности обрабатываемых материалов обуславливают худшее сцепление пасты по сравнению с более пористыми материалами. Оптимальная т-ра для нанесения восковых покрытий 20°. Введение красок в пасты, не являющиеся водн. эмульсиями, снижает их ИБ.

Р. Левитанайте
79702. Составы для шлифования и полирования металлов. Фриц (Schleif- und Poliermittel für Metalle. Fritz F.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 6, 137—139 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Общие сведения по произ-ву и применению указанных составов.

Н. Г.
79703. Тара для лакокрасочной продукции. Фостер (Easier, cheaper and more efficient packaging these are PATRA'S research objectives. Foster J. H.), Paint Manufact., 1957, 27, № 7, 251—253 (англ.)

79704. Шаровые мельницы с резиновой футеровкой. Энгельс (Kugelmühlen mit Gummiauskleidung. Engels Kaspar), Farbe und Lack, 1957, 63, № 10, 496 (нем.)

Шаровые мельницы с резиновой футеровкой отличаются долговечностью и бесшумностью работы. Их применяют не только в резиновой пром-сти (напр., для размола и диспергирования ускорителей вулканизации), но и в пром-сти лаков и красок как для сухого, так и для мокрого размола. Особенная тщательность в подборе сорта резины необходима при работе с водн. дисперсиями. Во избежание скольжения шаров о стенки барабана рекомендуется изменять рецептуру или изготавливать резиновую поверхность профилированной (напр., ребристой).

Г. Цейтлин
79705. Современные направления в английской полиграфической промышленности. 2. Апе (Modern trends in the British printing ink industry. 2. App E. A.), Paint Manufact., 1957, 27, № 9, 348—351 (англ.)

Современные требования к цветам и оттенкам печатных красок (I) заставляют применять в полиграфич. пром-сти в основном органич. пигменты, в частности

фталоцианиновые и фаналевые (улучшенные по перетираемости). Из неорганич. пигментов и наполнителей используются железокисные, мел и силикагель. Для проверки светостойкости рекомендуется ксеноновый фотометр. В области связующих намечено применение масляносмоляных и синтетич. олиф, а также масел, получаемых на основе ненасыщ. нефтяных углеводородов, напр. пропилена. Это позволяет сократить расход импортируемых из США, Аргентины и Индии высыхающих растительных масел. Потребление синтетич. смол для изготовления I составляет только 3,8% от общего кол-ва смол, потребляемых лакокрасочной пром-стью. Всего в Англии в 1956 г. было изготовлено 65 000 т лаковых смол, из которых 35 000 т падает на алкидные. Для I требуются наиболее качества смол по цвету, блеску, скорости высыхания, прочности на истирание и отсутствию запаха. Начало см. РЖХим, 1958, 27150.

К. Беляева
79706. Исследование противоотмарочных средств в полиграфии. Клячко И. Р., Шипкова И. С. Научн. тр. Моск. полигр. ин-та, 1957, сб. 5—6, 211—215

Исследования показали, что опрыскивание свежопечатанных оттисков противоотмарывающим р-ром, содержащим сильный электролит (напр., $CaCl_2$ в кол-ве 5 г на 100 г р-ра), препятствует отмарыванию краски. При опрыскивании происходит увеличение шероховатости поверхности бумаги (повышение высоты ее рельефа), вследствие коагуляции декстрина, что механически препятствует плотному прилеганию оттисков.

Б. Брейтман
79707 К. Ежегодный справочник по лакокрасочной промышленности Франции. Изд. 3-е. 1957 г. (France-pinture. Annuaire national de la peinture, des vernis et industries annexes. 1957. 3 e éd. Paris. Soc. créations éd et prod. publicitaires, (1957), 429 p.) (франц.)

79708 П. Производство прозрачного быстросохнущего лака. Судзак Сэйносукэ [Kogé гидзюсинтэ]. Японск. пат. 3937, 28.05.56

Способ улучшения качества прозрачного быстросохнущего японского лака состоит в том, что необработанный сырой японский лак смешивают с агар-агаром, поливиниловым спиртом или маннаном из *Amorphophalus konjac* (с одним из перечисленных в-в) и потом производят его обычную обработку. Пример (в кг): 15 сырого лака и 3,75 4%-ного р-ра поливинилового спирта (или 0,9 1%-ного р-ра маннана из *Amorphophalus konjac*) загружают в двухлопастную мешалку (60—66 об/мин), размешивают и обезвоживают при 35—40°, доводя содержание воды до 4%. Для поддержания pH в пределах 5,8—6,2 добавляют 10%-ного р-ра ацетата аммония, ацетата натрия или этаноламина.

А. Ф.
79709 П. Получение светлоокрашенной алкидной смолы. Саками. Японск. пат. 2696, 11.04.56

100 ч. жирных к-т высыхающего или полувсыхающего масла, полученных гидролизом с липазой, 80—150 ч. $o-C_6H_4(COOH)_2$ и 40—60 ч. $C_3H_5(OH)_3$ нагревают несколько часов при 230—270° в токе CO_2 . Получают светлоокрашенную алкидную смолу с кислотным числом 6.

Э. Тукачинский
79710 П. Способ получения лаковых смол. Ренхофф, Имхаузен (Verfahren zur Herstellung von Lackharzen. Renckhoff Gustav, Imhausen Karl-Heinz) [Imhausen & Co. G. m. b. H., Karl-Heinz Imhausen]. Пат. ФРГ 967688, 5.12.57

Предложен одноступенчатый способ получения смешанных продуктов конденсации, из практически особенно важных реакционноспособных фенолов, напр. фенола, м-крезола и 1,3,5-ксилола, путем применения вместо свободных фенолов их эфиров. Способ получения лаковых смол состоит во взаимодействии аликированного ароматич. углеводорода (напр., кеилола) с

формальдегидом и третьим, реакционноспособным компонентом — фенольным эфиром. Пример (в ч.): 170 формалина 30%-ного, 75 H_2SO_4 (60° Be), 100 ксилола и 60 ксиленолбензоата нагревают 15 час. в автоклаве до 120° при перемешивании. Образующееся вначале незначительное кол-во твердого продукта при продолжении конденсации растворяется. После разбавления ксилолом и отделения воды, слоя нейтрализуют содой и излишек ксилола отгоняют в вакууме. Получают светло-желтую, очень вязкую мягкую смолу, которая, совмещаясь с нитроцеллюлозой, образует светлый, стойкий на воздухе и свету лак. Б. Шемякин

79711 П. Силиконовая смола, модифицированная алкилфенольными смолами. Абэ С.он. Японск. пат. 1345, 25.2.56

Смесь 110,6 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и 210 г 35%-ного формалина нагревают с 14 г 28%-ного NH_4OH до помутнения и побеления р-ра; затем быстро охлаждают, причем на дне реактора образуется маслянистый слой. Последний промывают водой и нагревают 30 мин. при 60–70° с 70 г $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$, 70 г $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, 10,5 г $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, 70 г янтарной к-ты и 630 г диметоксидифенилсилана. Полученный вязкий р-р нагревают при 180–220° в вакууме; продукт разбавляют толуолом и бутанолом (70:30) и получают лак. Пленка лака, полученная при горячей сушке (150°, 1 час), тепло- и водостойка, противостоит действию к-т и р-рителей. Э. Тукачинская

79712 П. Способ получения связующих. Шпангенберг (Verfahren zur Herstellung von Lackkörpern und Farbenbindemitteln. Spangenberg Willy Johann Albrecht) [Willy Spangenberg & Co.] Пат. ФРГ 967028, 26.09.57

Связующие на основе пека (I) от перегонки продуктов окисления парафина получают, смешивая I с жирными или смоляными к-тами и проводя этерификацию смеси многоатомными и одноатомными нерастворимыми в воде спиртами. Применяемый I должен иметь следующие показатели: неомыляемых в-в 3–18%, кислотное число (КЧ) 70–120, число омыления 115–150 и йодное число 30–70. Пример. В герметичный аппарат, емк. 10 м³, снабженный рубашкой и соединенный с вакуумом, загружают 7 т I (содержащего 8% неомыляемых) и 1 т жирных к-т льняного масла (КЧ 180). При 100° вводят 670 кг смеси из 2 ч. гликоля и 1 ч. пентаэритрита. Р-цию этерификации проводят при 180–240° при перемешивании до снижения КЧ до 30, после чего производится отгонка в вакууме до снижения КЧ до 17 (в течение 3 час.). Выход продукта 7,73 т, кол-во дистиллята 560 кг. К полученному продукту прибавляют 5–10% эфира гаршиуса или другой мало-растворимой смолы, после чего получают связующее, которое растворяется в обычных лаковых р-рителях и при введении 2–3% сиккатива высыхает от пыли при ~20° через 3–4 дня и через 18–24 час. при повышенной т-ре. Жирные к-ты льняного масла могут быть заменены канифолью или талловым маслом, а в качестве спиртов может быть применена смесь из 3 ч. бутанола и 22 ч. глицерина. К. Беляева

79713 П. Битумные краски (Peinture bitumineuse) [Cie de Pont-à-Mousson]. Франц. пат. 1130574, 7.02.57

Битумные краски, получаемые при перемешивании и нагревании до гомог. состояния при 120–140°, содержат 20–40% пленкообразующего масла из каменноугольного дегтя, 5–12% пластифицирующего гудронового масла, 2–7% продукта нефтяного битума, улучшающего адгезионные свойства состава, 20–30% р-рителя (солвент-нафты, толуол и т. п.), прибавляемого при перемешивании по окончании нагревания, и 25–40% наполнителя — порошка асбеста и (или) талька, просеянных через сито с отверстиями 0,1 мм и добавляемых при перемешивании до однородности

состава, после введения р-рителя. Наполнитель способствует сгущению смеси и предотвращает размягчение пленок при повышенных т-рах. Краски пригодны для противокоррозионной защиты подземных канализационных труб. Б. Шемякин

79714 П. Способ получения кремниевого пигмента. Пехукас (Procédé de préparation d'un pigment de silice. Pechukas Alphonse) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Швейц. пат. 321094, 15.06.57

Новый способ получения кремниевого пигмента состоит в нагревании и прокаливании при т-ре > 350° (но не ≤ 900°) тонкодисперсного, аморфного, гидратированного, осажденного SiO_2 , содержащего связанную воду, при соотношении 3–9 молей SiO_2 на свободную молекулу H_2O и общем содержании SiO_2 в кол-ве > 80%. Прокалывание продолжают до получения продукта при соотношении SiO_2 со связанной водой, отвечающем ф-ле $\text{H}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_x$, в которой x соответствует значению 14–85, и прекращают при достижении содержания кристаллич. SiO_2 > 5%. Вследствие уменьшенного содержания воды пигмент можно применять для резиновых изделий из НК или СК, так как он способствует их стойкости против истирания. Исходным продуктом для получения пигмента служит силикат натрия или другого металла 3–8 ряда II группы периодической системы элементов. Уд. поверхность получаемых пигментных частиц составляет 20–200 или 75–175 м²/г. Б. Шемякин

79715 П. Процесс приготовления пигмента на основе кремнезема, осажденного в виде тонкого осадка. Аллен (Procédé de préparation d'un pigment à base de silice précipitée finement divisée et pigment obtenu par ce procédé. Allen Edward Merle) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Швейц. пат. 319570, 15.04.57

Посредством центробежного насоса смешивают водн. р-р Na_2SiO_3 , содержащий по крайней мере 20 г/л SiO_2 (предпочтительно 50–150 г/л SiO_2), смесь водн. р-ров CaCl_2 и NaCl , содержащую 20 г/л CaCl_2 и NaCl (предпочтительно 50–150 г/л CaCl_2 + NaCl), взятых в равных кол-вах, не менее 10% NaCl от CaCl_2 . Можно взять хлорид любого металла 3–8 периода II группы периодической системы. Соотношения компонентов должны обеспечивать полноту р-ции силиката. Образующийся в виде суспензии силикат Ca , с размером частиц < 0,1 м и поверхностью 50–125 м²/г, подвергают действию HCl -к-ты, кол-во которой должно быть достаточно, чтобы связать около половины входящего в силикат металла и сохранить мол. отношение этого металла к SiO_2 не ниже 1:150. При р-ции поддерживают pH выше 5. Образующийся в кол-ве 2–10 вес.% пигмент в воде имеет вид хлопьев, с размером частиц < 0,1 м и поверхностью 60–200 м²/г (предпочтительно 75–175 м²/г), содержит 1 моль окиси металла на 10–150 молей SiO_2 и по крайней мере 90 вес.% SiO_2 (в расчете на безводн. продукт), 1 моль связанной воды на 6 молей SiO_2 , менее 1,75 вес.% Na_2O и имеет pH 5–9. Пигмент применяется в виде дисперсии в композициях на основе НК или СК в кол-ве 40–80 вес. ч. пигмента на 100 вес. ч. каучука. Б. Брейтман

79716 П. Предотвращение расслоения пигментов в эмалевых красках из термореактивных синтетических смол. Морита Цунэо, Фудзюка Кадзуо [Сумитомо какодзай коге кабусики кайся]. Японск. пат. 288, 20.01.56

При нанесении эмалевых красок (I) на основе термореактивных смол пигменты, входящие в их состав, имеют тенденцию к расслоению, что приводит к неравномерной окраске. Для устранения этого дефекта рекомендуется в I на основе меламиновых, фенольных или карбамидных смол, содержащих 2 (и более) пигмента, добавлять немного к-т или их солей, с таким расчетом, чтобы они не оказывали на эмали отверж-

дающего воздействия (поддерживая pH в пределах 4,8—6,9). Пример (в кг): в 60 лака из меламиновых смол (концентрация смол 60%) добавляют 40 TiO_2 и 4 фталоцианинового синего, загружают в шаровую мельницу объемом 150 л, перетирают 8 час., добавляют 20 серной к-ты (1%-ной), вновь перемешивают 30 мин. до получения pH 6,0, после чего масса получает равномерную синюю окраску. Эмаль при $\sim 20^\circ$ может храниться 20 суток. А. Фрадкин

79717 П. Производство акварельных красок. Утида Кюдзо. Японск. пат. 1328, 25.02.56

Смешивают порошкообразные высушенные животные белки, гидроксид кальция, буру, каолин, мел, карбонат кальция, в полученную смесь добавляют олифу, сульфированное касторовое масло, веретенное масло и вводят алгинат. Полученный продукт легко разводится водой и образует эмульсию. Пример (в кг). Смешивают 11 высушенного казеина, 5,5 гидроксид кальция, 2 буры, 30 каолина, 26,5 мела и потом добавляют 18,8 олифы, 1,7 сульфированного касторового масла, 4,24 веретенного масла, хорошо смешивают и вводят 0,225 алгината аммония. А. Фрадкин

79718 П. Способ получения поверхностной защитной пленки с хорошей адгезией на металлах. Тюмлер, Тиниус (Verfahren zur Herstellung festhaftender Oberflächenschutzschichten auf Metallen. Thümler Wolfgang, Thinius Kurt). Пат. ГДР 12303, 29.10.56

Для получения поверхностной защитной пленки на металлах, обладающей хорошей адгезией, предлагается использовать состав, представляющий собой р-р триацетата целлюлозы, к которому добавлены в качестве пигментов хроматы тяжелых металлов, особенно $ZnCrO_4$, а также к-ты, особенно фосфорная к-та. Указанные добавки должны реагировать между собой или с поверхностью металла, причем жидкая фаза состава содержит хлоруглеводороды, преимущественно с добавкой хлоралканолов или других р-рителей (I), но свободна от легко окисляющихся I, особенно спиртов. Соотношение связующее: пигмент: фосфорная к-та может составлять $\sim 1:1:0,5$. Напр., 5—15 ч. триацетата целлюлозы (содержащего 62,5% CH_3COOH , константа Фикентчера $K = 80-110$) растворяют в 95—85 ч. дихлорметана и добавляют 5—15 ч. $ZnCrO_4$. Сюда же вводят р-р 2,5—7,5 ч. фосфорной к-ты (80%-ной) в 2,5—15 ч. этиленхлоргидрина. Этот состав наносят на жест, с которой удалена ржавчина, и получают после сушки покрытие с хорошей адгезией. Г. Цейтлин

79719 П. Высокопрочные алюминиевые краски. Шленкер (Hochhitzebeständige Aluminiumfarbe. Schlenker Felix) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 960844, 28.03.57

Краски получают из алкоколятов алюминия (I), в которые в качестве стабилизаторов вводят содержащие карбонильную группу (или способные к енолизации) соединения, напр., такие, как эфиры β -кетокислотных к-т, β -дикетоны, окиспирты, эфиры малоновой к-ты. Стабилизированные I можно смешивать с синтетич. смолами (II), полученными на основе I, путем обработки I таутомерными соединениями, содержащими енольные гидроксильные или кетогруппы. II могут быть окислены кислородом. Покрытия на такой основе выдерживают т-ру более 500° . Пленка не разрушается при резком охлаждении, обладает высокой стойкостью к морской воде. Пример (в вес. ч.). 6,2 алкидной смолы растворяют в 15 смешанного р-рителя (лаковый бензин: бутанол: ксилон = 85:10:5) и смешивают с 50 стабилизированного р-ра бутилата алюминия (III). Полученный р-р смешивают с 30 алюминиевого пигмента. Краска на такой основе отверждается на воздухе или при т-ре 450° (в течение 30 мин.), причем чем выше т-ра отверждения, тем выше адгезия

покрытия. III получают кипячением бутилата алюминия (246 г) с ацетоуксусным эфиром (196 г) с обратным холодильником.

79720 П. Производство высушающих красок. Куле-мeyer (Manufacturing drying paints. Culemeyer Karl) [Willy Spangenberg & Co.]. Пат. США 2784380, 12.02.57

Способ произ-ва погодостойких нежелтеющих красок на высушающем связующем состоит в проведении р-ции взаимодействия (при т-ре 210°) смеси жирных к-т таллового масла (I), получаемых при ректификации I под высоким вакуумом, с винилацетатом (II) в приблизительно эквимолярных соотношениях (напр., 150 кг II с 500 кг I), последующем добавлении сиккатива к полученному продукту, разбавлении смеси до предварительно установленной вязкости и введения пигмента. Б. Шеннинг

79721 П. Производство высушающего масла из полувысушающего. Накамура Мицуо, Фукуэ Утиро, Ямада Томидзи [Дзайдэн хорэн Сутияма сангё кагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 3361, 28.05.56

Для получения высушающего масла полувысушающее масло нагревают с катализатором, который готовят из активированного угля, диатомовой земл или каолина с добавлением никеля и одного (или нескольких) металлов 2, 4, 5, 6, 7 и 8 групп. При нагревании двойные связи в линолевой и линоленовой к-тах, которые входят в состав полувысушающих масел, переходят в сопряженное положение, что ведет к получению высушающих масел. Пример (в кг). $4Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $1,75 Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в 8 дистил. воды, добавляют 4 активированного угл, тщательно размешивают и добавляют р-р 3,4 карбоната аммония в 20 дистил. воды. Массу перемешивают до окончания выделения пузырьков газа, фильтруют осадок, промывают в воде и сушат при 90° . Получают 1 катализатора 2 часа активируют, пропускают при $350-400^\circ$ водород, со скоростью 1 л/мин, затем охлаждают до 180° , полностью вытесняют водород углекислым газом, вводят 100 соевого масла и перемешивают при 200° 4 часа, пропускают углекислый газ (500 см³/мин). После охлаждения катализатор отфильтровывают и получают изомеризованное соевое масло. Коэф. сопряжения двойных связей 21,5, n_{D20}^{50} 1,4709, время высыхания (без сиккатива) 4 часа 50 мин., с сиккативом 3 часа. А. Фрадкин

79722 П. Материал для нанесения на стены, потолки и другие поверхности и метод его изготовления (Verfahren zur Herstellung eines auf Wände, Decken usw. auftragbaren Materials und nach diesem Verfahren hergestelltes Material) [Adolf Robler]. Швейц. пат. 312192, 29.02.56

Материал (M) наносится в пластич. состоянии (напр., шпатлеванием) на поверхности из фарфора, глазури, дерева, цемента, гипса, известняка, битума, тяжелых и легких металлов и их сплавов. После высыхания M дает покрытие с хорошей адгезией, стойкое к воде и щелочам. M состоит из лака, р-рителя, азотной, салициловой и галловой к-т, пигментов и наполнителей. Метод изготовления M заключается в разбавлении лака р-рителем с последующей добавкой в него к-т. В полученную жидкую среду вводят смесь пигментов и наполнителей. Напр. (в вес. ч.). 235 лака из синтетич. смол разбавляют 118 ацетона и добавляют 18 (10%-ной) салициловой, 29 (10%-ной) азотной и 12 (18%-ной) галловой к-т. В полученный р-р вводят смесь из 150 окиси цинка и 200 литопона, 18 древесной муки и 210 мела. Полученную кашеобразную массу пропускают через мельницу или вальцовку. Н. Гарденин

79723 П. Производство стойкой типографской краски. Фунахаси Такадзи. Японск. пат. 2706, 12.04.58

Для приготовления прочной, стойкой к реагентам, хорошо впитывающейся типографской краски, которая может использоваться для печатания на бумаге, ткани, дереве, пластмассах, металле, а также для штемпелевания, растворяют в хлористом метиле масляную краску, добавляют бутанол и нитробензол, смешивают, добавляют начальные конденсаты фенола (или крезола) и формальдегида и смешивают при нагревании. Пример (в вес. ч.). 2 масляной краски растворяют в 1 хлористого метилена, примешивают 1 бутанола и 3 нитробензола, добавляют 5 начального конденсата фенола (или крезола) и формальдегида, нагревают и вновь перемешивают. А. Фрадкий

79724 П. Обработка цветных чернил, предупреждающая помутнение и выпадение осадков. Накан Акира [Кабусики кайся Кацураэ сётэн]. Японск. пат. 2720, 12.04.56

В основной состав для изготовления цветных чернил, состоящий из воды, красителей, присадок и т. д., добавляют бутиловый или дибензиловый эфир *n*-оксисбензойной к-ты и пентахлорфенолят натрия, которые не дают развиваться в жидкости бактериям, что сохраняет прозрачность чернил и предохраняет их от выпадения осадков. Пример. 4 г дибензилового эфира *n*-оксисбензойной к-ты растворяют в 10 см³ спирта; 10 л обычного основного состава для произ-ва чернил, при pH > 9 нагревают до т-ры > 70°, добавляют к нему полученный р-р *n*-оксисбензойной к-ты, размешивают, приливают р-р 12 г пентахлорфенолята натрия в 200 см³ дистил. воды и снова размешивают. А. Фрадкий

79725 П. Способ изготовления растровых печатных форм для глубокой печати электромеханической обработкой тонких металлических листов. Таудт (Verfahren zur elektromechanischen Herstellung von gerasterten Tiefdruckformen durch Treiben einer Metallfolie. Taudt Heinz) [Fa. Dr.-Ing. Rudolf Hell]. Пат. FRG 1006718, 19.09.57

Растровую печатную форму для глубокой печати изготовляют выдавливанием пуансоном на тонкой металлич., напр. медной, пластинке (матрице) линейного раstra с квадратными элементами постоянного сечения. Ход пуансона регулируют усиленными фототоками, возникающими при фотоэлектрич. развертке воспроизводимого оригинала, так что глубина отдельных элементов раstra пропорциональна почернению соответствующих участков оригинала. Передвижение стола с установленной матрицей регулируют датчиком, который связан с механизмом попеременно возвратного движения пуансона и передвигает стол в соответствии с линией раstra и синхронно с движением пуансона. Готовую матрицу переносят на жесткое основание и шлифуют. Способ пригоден для изготовления плоских и цилиндрич. печатных форм. В. Крол

См. также: Использование древесного креозота в произ-ве лаков 79578. Растворители и пластификаторы для смол и покрытий 78621. Снятие лакокрасочных покрытий в парах органич. растворителей 78178. Поведение Al, защищенного лакокрасочными покрытиями 78064. Эксплуатация эпоксидных покрытий 78059. Грунтовки, богатые цинком 78065

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор Д. М. Сандомирский

79726. Натуральный и синтетический каучук. Холт Рэн, Квахак ка сэнхвал, 1956, № 12, 13—18 (кор.)
Популярная статья.

Д. С.

79727. Сродство структуры синтетического каучука, искусственного волокна и полиэтилена. Чхе Ир Лен, Квахак ка кисуль (хвахак-пхен), 1956, № 3, 36—45 (кор.)

79728. Влияние выпуска резиновых изделий небольшими партиями на себестоимость. Вольф (L'importance des petites séries sur les prix de revient. Wolff M. P.), Chimie et industrie, 1957, 78, № 4, 407—416 (франц.)

79729. Широкое обновление малайских плантаций. Холт (Replanting progress promises bright future for Malayan estates. Holt Everett G.), Rubber World, 1957, 137, № 3, 409—414 (англ.)
Перспективы развития плантаций гевей в Малайе. В. Шерпнев

79730. Новейшие достижения в производстве натурального каучука. Блумфилд (Recent developments in connection with natural rubber. Bloomfield George F.), Rubber Developm., 1956, 9, № 2, 34—43 (англ.)

Обзорная статья. Новые высокопроизводительные породы гевей, стимуляторы выхода НК, технич. классифицированный НК, произ-во НК со специальными и улучшенными свойствами, произ-во стабильного латекса с низким содержанием NH₃, циклизированный НК, блок и графт-полимеры (Neveaplus), введение смол в латекс. Библ. 44 назв. И. Пильменштейн

79731. pH-метр в промышленной коагуляции каучука. Д'Озак (d'Auzac J.), Гому, Rubber, 1958, 5, № 2, 80—84 (японск.)
См. РЖХим, 1958, 13119.

79732. Контроль качества латексов с помощью электронного микроскопа. Пейлен (Controlling latex quality with the electron microscope. Palen Vern W.), Paint and Varnish Product., 1958, 48, № 1, 38—39, 74 (англ.)

Одним из важных показателей латексов, определяющих характер и качество конечных продуктов, а также область их применения, являются форма, размер и полидисперсность частиц. Определение этих показателей латексов производится с помощью электронного микроскопа. Точность метода ±3%. М. Баркова

79733. Новейшие достижения в технологии натурального каучука. Флетчер (Recent developments in natural rubber technology. Fletcher W. P.), Rubber Developm., 1956, 9, № 3, 66—72 (англ.)

Обзорная статья. Механизм вулканизации НК органич. перекисями и свойства вулканизатов. Получение и свойства деполимеризованного НК, морозостойкого НК, НК с высоким сопротивлением озонному старению, с улучшенными технологич. свойствами, циклизированного НК, графт-полимера (Neveaplus), усиление смолами. Библ. 24 назв. И. Пильменштейн

79734. Влияние радиации на вулканизаты. Джонсон, Адамс, Барзан (Radiation effects in elastomeric vulcanizates. Johnson B. L., Adams H. E., Barzan Marie), Rubber India, 1958, 10, № 2, 20—26 (англ.)
См. РЖХим, 1958, 48878.

79735. Влияние гидрирования на свойства каучуков. Якубчик А. И., Субботин С. А., Громова Г. Н., Каучук и резина, 1957, № 7, 12—16

Исследовали влияние гидрирования непредельных каучуков на свойства образующихся продуктов. Гидрирование проводили в автоклаве из нержавеющей стали с мешалкой, при 50° и давл. Н₂ 60—80 атм с катализатором Pd/CaCO₃ (0,24—0,72 г Pd на 1 г каучука). Гидрировали 0,6—0,8%-ный р-р каучука в бензине «Галоша». Катализатор после окончания гидрирования отделяли центрифугированием, в вакууме в атмосфере N₂ отгоняли основную часть р-рителя и из оставшегося р-ра каучук осаждали спиртом. Образцы

гидрированного каучука стабилизировали добавлением на микровальцах 1% фенил-β-нафтиламина. Испытания гидрированных каучуков проводили на стандартном (с некоторыми вариациями) рецепте для бутилкаучука (в вес. ч.): каучук 100, тиурам 1,3, каптакс 0,65, ZnO 5, стеариновая к-та 3, S 2. К некоторым емсям добавляли канальную сажу 60. По сравнению с исходным каучуком т-ра стеклования снижалась для гидрированных Li-, K- и Na-дивиниловых каучуков и повышалась для эмульсионного дивинилового каучука низкотемпературной полимеризации, НК и гутаперчи. Приведены физ.-мех. показатели, которые, однако, ненадежны, так как не проводили подбора оптимальной рецептуры. Гидрирование сильно изменяет технологич. свойства каучуков. З. Нудельман

79736. Электроизоляционная стеклосапоновая латокань. Пономарев Л. Т., Вестн. электропромышленности, 1957, № 3, 45—49

Эскапон (Э) получают при нагревании СК при 250—300° без доступа воздуха и без введения вулканизующих агентов. Э обладает хорошими электроизоляционными характеристиками, тепло- и водостойкостью. Стеклосапоновая латокань ЛСЭ-19 — бесщелочная стеклоткань, покрытая калиброванным слоем Э. Для получения ЛСЭ-19 стеклоткань погружают в р-р СКБ или других СК в органич. р-рителях с добавкой катализатора, модификатора, пластификатора и стабилизатора, после чего подвергают эскапонизации в камере с электрообогревом при 180—300°. ЛСЭ-19 превосходит по электроизоляционным характеристикам применяемые сейчас стеклоткань и хлопчатобумажную латокань, ЛСЭ-19 дешевле последней.

О. Тимофеева

79737. Озоностойкость вулканизатов натурального каучука. Часть I. Аппаратура для экспериментов при низких концентрациях озона. Пул (Ozone resistance of natural rubber vulcanisates. Part I. Apparatus for exposure at low ozone concentration. Pul B. I. C. F. van), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1958, 34/5, № 1, T28—T36 (англ.)

Описана установка для испытания озоностойкости (без светового воздействия) вулканизатов в статич. и динамич. условиях. Конц-ию O_3 ($5-50 \cdot 10^{-8}$ мл/мл) поддерживают постоянной автоматически и определяют с помощью адсорбционной системы титрования с программным устройством для подачи р-ра $Na_2S_2O_3$ для титрования I_2 , выделяющегося при окислении O_3 буферного р-ра КЛ. Через адсорбционную систему прокачивают насосом воздух с $25 \cdot 10^{-8}$ мл/мл O_3 со скоростью 5 л/мин. Конц-ию O_3 регулируют изменением числа пропусков в 1 мин. или величиной пропуска. Влажность не контролируют. Воздух перед входом в рабочую камеру пропускают через древесный уголь и тонкодисперсный глинозем для очистки от капель масла и окислов азота. O_3 получают при 3500 в с помощью лампы УФ-света. В камеру размером $50 \times 50 \times 50$ см помещают 30 образцов при статич. испытании и 24 при динамич. Испытание ведут при постоянной т-ре 20—100°. Динамич. испытание (цикл растяжение — сокращение) осуществляют с помощью двойного эксцентрика (удлинение 0—100%). Образцы (толщиной $2 \pm 0,05$ мм) для динамич. испытания имеют прямоугольную форму, для статического — с сужением посредине. В первом случае обычно дают удлинение 15—25% при частоте 2 цикла в 1 сек. Степень разрушения оценивают визуально невооруженным глазом или с помощью лупы. В. Шершнева

79738. Будущее синтетических каучуков. Нонтои (Synthetic rubber's future. Nanton W. J. S.), New Scientist, 1957, № 18, 12—14 (англ.)

Краткий очерк истории развития, современного состояния и перспектив произ-ва СК. О. Тимофеева

79739. Завод синтетического каучука. — (Operations underway at synthetic rubber plant.—), Petrol. Eng., 1957, 29, № 13, C7—C10 (англ.)

Начал работать новый завод каучука GR-S мощностью 40 000 т в год компании General Tire and Rubber в Одессе (шт. Техас, США). Поблизости расположены завод по получению бутадиена из бутана мощностью 50 000 т и завод стирола мощностью 20 000 т в год. В районе Одессы добывается природный газ в кол-ве 44 000 м³ в сутки. Приведены схемы произ-ва.

79740. Мономеры для промышленности синтетического каучука. Часть 3. Способы производства. Шервуд (Petrochemical monomers for the synthetic rubber industry. Part III. Production methods. Sherwood Peter W.), World Petrol., 1958, 29, № 1, 47—49, 52, 54 (англ.)

Способы произ-ва ацетилен, синильной к-ты, акрилонитрила, хлоропрена. Часть II см. РЖХим, 1958, 45246.

79741. Производственное получение GR-S. Берридж (The commercial production of GR-S. Burridge K. G.), Inst. Petrol. Rev., 1958, 12, № 135, 96—100. Discuss., 100—101 (франц.)

Получение маслосодержащего GR-S низкотемпературной полимеризации. И. Пильменштейн

79742. Регулирование процесса деградации масляного бутадиенстирольного каучука. Рейнольдс (Control of degradation in oilextended styrene-butadiene rubber. Reynolds R. J.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 5, 785—792 (англ.)

Латекс GR-S получали по пирофосфатному рецепту, не содержащему сахара, вводили фенил-β-нафтиламин и смешивали с 50%-ной эмульсией масла датрекс-20, SPX-97, или циркозоль-2ХН (эмульгатор — 2 ч. олеата Na) из расчета 37,5 вес. ч. масла на 100 вес. ч. каучука. Смесь эмульсии с латексом отстаивалась 15 мин. и в течение 45 мин. осаждали 0,25%-ной H_2SO_4 , доводя pH до $4,0 \pm 0,1$. Стабилизаторы вводили в масле, в виде водн. р-ра или в виде р-ра в коагулирующей к-те. Степень деградации при старении оценивали по изменению вязкости по Муни или вязкости разб. р-ров. Масла с большим содержанием ароматики ускоряют деградацию вследствие наличия соединений с полярной группой, которые солибилизируют Fe, что подтверждается ускоренным старением каучуков, содержащих 0,18 вес. ч. о-фенантролина. При введении стабилизатора, эмульгирующего полярные группы масла [Mg-мыло добавляется к маслу / ~ 1,1 вес. ч. на 100 вес. ч. масляного каучука / или $MgSO_4$ вводится в коагулянт / ~ 1,6 вес. ч.], деградация резко замедляется, и каучуки старятся примерно так же, как не содержащие масла. Уменьшение кол-ва Mg вдвое прекращает его стабилизирующее действие. Са-мыла оказывают слабый стабилизирующий эффект, смесь Mg- и Са-мыл более эффективна, чем один Mg-стабилизатор. Zn и Al-мыла при введении в масле не эффективны, но достаточно эффективны при введении при коагуляции латекса. При введении мыл на вальцах эффективны только Mg-мыла, их кол-ва, необходимые для стабилизации каучука, резко падают с уменьшением полярности масла. В присутствии резината Mg обычный противостаритель не требуется. Коагуляция вливанием отстоявшегося масляного латекса в 4%-ный р-р соли и 0,25%-ной к-ты с конечным значением pH $4,0 \pm 0,1$ понижает эффективность Al, Mg и Zn-мыл, вследствие большего гидролиза их в этом случае. Действие Mg при заводской проверке значительно более сильно, чем в лабор. опытах. Введение нафтената Mg (нафтеновые к-ты + доломит) в резиновую смесь в закрытом смесителе не ухудшает технологич. свойств каучука. Все масла

с большим содержанием ароматики ускоряют диспергирование сажи. Mg-мыла замедляют вулканизацию смеси с печной сажей, что устраняется повышением дозировки S, и не влияют на вулканизацию в присутствии канальной сажи. Mg-мыла улучшают сопротивление вулканизатов кислородному старению. В отсутствие Mg-мыл в-ва, связывающие Fe в виде комплексов, уменьшают деструкцию масляного каучука. Особенно удовлетворителен в этом отношении версен.

В. Кулезнев

79743. Усовершенствование способа получения сополимеров дивинила с нитрилом акриловой кислоты. Андакушкин В. Я., Савельев А. И., Горнева Е. Ф., Каучук и резина, 1957, № 8, 5—9. Исследовали влияние различных аминов на процесс эмульсионной полимеризации при получении каучука СКН-26. Получены следующие результаты [приведены амин, его дозировка в вес. ч. на 100 ч. мономеров и глубина полимеризации в % (при контрольной, без амина, 16%)]: CH_3NH_2 0,031, 70; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ 0,050, 91,5; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 0,060, 55; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ 0,075, 70; $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 0,10, 48; $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ 0,075, 9,5—16,2; $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}$ 0,13, 27,2; этилендиамин 0,06, 41; диэтилендиамин 0,105, 35; этанол-амин 0,60, 80; диэтанол-амин 0,105, 100; триэтанол-амин 0,150, 100; диэтиламиноэтанол 0,117, 85,5; пиперидин 0,095, 56,5. Полимеризация не идет с добавками анилина, метиланилина, β -нафтиламина или гидроксиламина. Сильное активирующее действие триэтанол-амин подтвердилось на рецептах СКН-18 и СКН-40. При увеличении кол-ва акрилонитрила полимеризация ускоряется. Активность аминов в процессе полимеризации совпадает с их активностью в процессе распада персульфата K. В основе активирующего действия алифатич. аминов лежит окислительно-восстановительная р-ция между ними и персульфатом K.

З. Нудельман

79744. Свойства термопластицирующего каучука СКН-26. Новиков А. С., Девириц Э. Я., Тр. Н.-и. ин-та резин. пром-сти, 1957, сб. 4, 21—33.

Изучали влияние на термопластицирование каучука СКН-26 введения пластификаторов. Диметилфенил-паракрезол (3 вес. ч.) и 1 вес. ч. стеарата Fe на 100 вес. ч. полимера вводили в латекс. Полученный каучук термопластицируется по режимам, применяемым для обработки СКС-30. Применение термопластицирующего каучука СКН-26 позволяет повысить загрузку вальцов (или сократить режим смещения) и в некоторых случаях применять резиносмеситель и улучшить технологич. свойства смесей. При замене механич. пластика термопластиком в действующей рецептуре из каучука СКН-26 физ.-мех. свойства резины остаются в пределах установленных норм.

О. Т.

79745. История бутылкаучука. Спаркс (Die Entwicklung des neuartigen synthetischen Kautschuks «Butyl»). Sparks William J.), Erdöl und Kohle, 1958, 11, № 3, 168—169 (нем.)

Популярная статья.

М. Л.

79746. Термостойкие резины из бутылкаучука. Бьетнер, Мак-Гилл (High-temperature butyl). Buettner G. S., McGill C. R.), Proc. Engng, 1957, 28, № 19, 90—91 (англ.)

С помощью нового рецепта резиновой смеси из бутылкаучука и нового способа ее вулканизации получены резины (Р) для эксплуатации в качестве прокладок, уплотнителей, компенсаторов линейного расширения труб, диафрагм, обкладок, транспортных лент и т. д., работающих в отсутствие влаги при т-ре до 177° и небольшие промежутки времени при т-ре до 232°. Остаточное сжатие Р при 149° составляет 25% от такового обычных вулканизатов из бутылкаучука. Эти Р обладают значительно более высокой озоно- и хим. стойкостью, так при 66° они выдерживают

конц-ию HNO_3 до 50% вместо 30% для обычных вулканизатов. В насыщ. паре Р разрушаются вследствие набухания. Р — не стойки к действию р-рителей.

В. Кулезнев

79747. Скорость ультразвука и его затухание в силиконовых каучуках. Маэда (Maeda Yo), Кобунши кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 152, 620—623 (японск.; рез. англ.)

Изучали скорость ультразвука и его затухание в трех образцах силиконового каучука при частотах 0,71; 2,88; 8,64 Мгц и т-рах от —60 до 50°. Выше —30° все образцы обнаружили каучукоподобную высокоэластичность и скорость звука такую же, как в силиконовом масле. Ниже —40° два образца теряют свою высокоэластичность в результате кристаллизации. Третий образец обладает эластич. свойствами при т-рах ниже обследованных.

Из резюме автора

79748. Эластомер Kel-F и некоторые другие фторосодержащие полимеры. Малофеевская В. Ф., Зуев Ю. С., Каучук и резина, 1958, № 2, 35—40. Обзорная статья. Библ. 24 назв.

М. Лурье

79749. Исследование механизма разрыва вулканизатов. Гуль В. Е., Крутецкая Г. П., Коврига В. В., Каучук и резина, 1957, № 12, 1—7

Изучали разрастание трещин в резиновых образцах в зависимости от величины предварительного надреза, скорости деформации образца и интенсивности межмолекулярного взаимодействия, определяемого кол-вом нитрила, содержащимся в акрилонитрильных каучуках (СКН-18, СКН-26, СКН-40). Образцы резин размером $150 \times 50 \times 1$ мм с одинаковой степенью вулканизации испытывали на динамометре со скоростью движения нижнего зажима 100, 200, 500 и 1000 мм/мин. Величина надреза была равна 1, 2,5 и 5 мм. Процесс разрастания надреза фиксировали методом скоростной киносъемки. Первая стадия разрыва происходит с очень медленной скоростью, вторая стадия идет скачкообразно и с большей скоростью. Продолжительность разрыва уменьшается с увеличением ширины надреза, а максим. скорость разрыва возрастает с уменьшением дефектности образца (отношение ширины надреза к ширине образца). Средняя скорость разрыва возрастает с увеличением скорости деформации. С увеличением содержания в каучуке нитрила акриловой к-ты от 18 до 40% максим. и средняя скорость разрастания надреза уменьшаются.

М. Хромов

79750. Среднеквадратичные длины каучукоподобных молекул и молекул полиэтилена. Сунь Цзя-чжун, Хэ Фу-чэн (Sun Chia chung, Ho Fu chen), Дунбай женьминь дасюэ цзяжань-кэсюэ сюэбао, Acta scient. natur., 1957, № 1, 165—175 (кит.; рез. англ.)

Дана ф-ла для определения среднеквадратичной длины каучукоподобных молекул, из которой можно легко вывести ф-лы других авторов. Исходя из принятия некоторых допущений о характере вращения звеньев в молекулах полимеров, при помощи полученной ф-лы вычислены среднеквадратичные длины молекул балаты и НК. Вычисленные данные находятся в согласии с представлениями о высокоэластичности полимеров. Вычислены среднеквадратичные длины молекул полиэтилена в широком диапазоне т-р.

Резюме автора

79751. Вязко-эластические свойства натуральных каучуков. II. Влияние кристаллизумости на форму потока. Цянь Бао-гун, Юй Бао-шань, У Юнь-синь, Кэсюэ гунбао, Научн. вестн., Scientia, 1957, № 20, 624—625 (кит.)

Для выяснения влияния кристаллизации на переход вязко-эластического течения в пластичное проведено ряд опытов по различной тепловой обработке образцов. Главной причиной этого перехода является

наличие остатков кристаллов каучука и кристаллизация низкомолекулярных в-в, присутствующих в каучуке. Часть I см. РЖХим, 1957, 34609. Ван Ман-Ся

79752. Механизм и причины явлений упругости и пластичности при растяжении каучука. Порайский (Mechanizm i przyczyny zjawisk elastycznosci i plastycznosci przy rozciąganiu gumy. Porajski T.), Przem. chem., 1957, 13, № 5, 256—258 (польск.). Обзорная статья. Библ. 10 назв.

3. Бобырь
79753. Эластичность каучука. Вуд (The elasticity of rubber. Wood Lawrence A.), J. Wash. Acad. Sci., 1957, 47, № 9, 281—299 (англ.)

Обзор. Рассмотрены вязко-эластич. свойства каучука, термодинамика и энергия высокоэластич. деформации, роль энергетич. и энтропийной составляющей напряжения. Обсуждается вид кривой зависимости напряжения от деформации и применимость для ее описания эмпирич. ф-лы: $F = M(\lambda^{-1} - \lambda^{-2}) \exp A(\lambda - \lambda^{-1})$, где F — напряжение, M — константа, зависящая от природы каучука, степени вулканизации и продолжительности полужесткости, λ — относительное удлинение, A — коэф., равный 0,38. Библ. 51 назв. М. Хромов

79754. Изменение характеристик резиновых амортизаторов при вулканизации. Сэкигута, Нисимура, Накамаэ, Огата (Sekiguchi Hisayoshi, Nishimura Musami, Nakamae Yoshitsugu, Ogata Yozo), Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. Japan Soc. Mech. Engrs, 1957, 23, № 135, 833—838 (японск.; рез. англ.)

Изучали динамич. свойства резин в зависимости от степени вулканизации, регулируемой изменением времени или т-ры вулканизации. Твердость увеличивается с ростом степени вулканизации и уменьшается в случае деструкции резины при высокой т-ре вулканизации. Действительная часть комплексного динамич. модуля возрастает с частотой, она тем больше, чем больше твердость резины; мнимая часть комплексного динамич. модуля увеличивается при деструкции резины. Фактор потерь и кривизна изменяются в зависимости от т-ры вулканизации по кривым с минимумом. Условия вулканизации являются наилучшими при наличии минимума указанных характеристик.

Из резюме авторов
79755. Ускоренный метод определения набухания вулканизатов на основе каучуков СКН. Костина С. И., Каучук и резина, 1957, № 12, 30—31

Предложена сокращенная методика определения набухания вулканизатов из СКН по ГОСТ 7738—55. Образцы набухают в смеси 75% бензина и 25% безазола в герметически закрывающихся бронзовых бюксах, погруженных в кипящую водяную баню. Продолжительность набухания сокращается с 24 час. (при 20°) до 75 мин. На дно бюкса укладывают стеклянные трубочки размером 2 × 25 мм, на них помещают образец и наливают 30 мл смеси, закручивают крышку и помещают в кипящую водяную баню. После охлаждения образец вынимают из бюкса и взвешивают. Метод дает хорошую воспроизводимость и точность определений для вулканизатов из СКН-18, СКН-26 и СКН-40.

В. Шершнева
79756. Клей из неопрена и нитрильных каучуков. Смит (Neoprene and nitrile rubber-based solvent cements. Smith D. A.), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 3, 231—233, 235—236 (англ.)

Обзор свойств, способов получения и применения клеев из неопрена и нитрильных каучуков с добавками смол и без них. Библ. 5 назв. О. Тимофеева

79757. Исследование пластификации полимеров. В. О. Пластификация натурального и синтетического каучука с точки зрения течения в вискозиметре Муни. Сёдзи (Shoji S.), Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 7, 543—549, 570; Оса-

ка корё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1958, 9, № 1, 46—52 (японск.; рез. англ.)

Исследовали механизм холодной пластикации НК, бутадиенстирольного (полисар крилен) и бутадиенстирольного (хайкар 1012) каучуков по изменению $[\eta]$ константы Хаггинса k' , содержания геля и вязкости по Муни. Вследствие большой длины цепи молекул НК легко разрываются под действием механич. сил при холодной пластикации. Молекулы бутадиенстирольного каучука образуют агрегаты, разрушающиеся при пластикации. В зависимости от времени пластикации хайкара $[\eta]$ проходит через максимум, что объясняется разрушением геля в начальной стадии с последующей механич. деструкцией молекул. Часть IV см. РЖХим, 1958, 52037. И. Титорский

79758. Структура и свойства наполненных резиновых смесей. Сообщение 16. Смеси из натрий-бутадиенового каучука с коллоидной кремнекислотой. Догадкин Б., Печковская К., Гольдман Э., Каучук и резина, 1957, № 8, 1—5

Образцы колл. кремнекислоты (I), близкие по данным хим. анализа, обладают различным усиливающим действием на каучук. Характеристикой усиливающих свойств I является ее влагоемкость, с увеличением которой возрастают сопротивление разрыву и модуль резины, содержащей I. Определяли кол-во I выщелачиваемой из смеси Na-бутадиенового каучука путем кипячения с 1%-ным р-ром NaOH. Извлечение I из смесей тем полнее, чем выше ее активность. Активная I образует в каучуке цепочечные тиксотропные структуры, неактивная распределяется в виде отдельных частиц или агрегатов, вследствие чего не выщелачивается. Каучуковая часть смеси, остающаяся после извлечения I, не р-рится в обычных р-рителях каучука и равновесное набухание смесей в бинарном р-рителе (бутиловый спирт и толуол) тем ниже, чем активнее I. Это показывает, что большая часть связей между каучуком и I имеет характер молекулярных, а не валентных; в оставшемся после выщелачивания геле существуют поперечные кислородные или перекисные связи между молекулами каучука.

Ю. Дубинкер
79759. О совместимости каучуков. Алексеев В. И., Мишустин И. У., Хим. пром-сть, 1957, № 3, 153—157

Изучали совместимость различных каучуков (К) с точки зрения зависимости ее от электрич. природы молекул. Прочность связи между молекулами К приближенно оценивали по результатам определения сопротивления разрыву пленок из совместных К и их наполненных вулканизатов. Полярные каучуки (ПК) (нитрильные — СКН-18, СКН-26, СКН-40 и СКН-60 и бутадиенхлорвинилиденный ДВХВ-70), так же как и неполярные (НПК) (СКБ, НК, СКС), совмещаются между собой, полученные смеси имеют физ.-мех. показатели, промежуточные между показателями отдельных К. ПК и НПК совмещаются между собой только при преобладании первого в смеси вследствие поляризации молекул НПК и уравнивания полярности обоих К. Вулканизация улучшает физ.-мех. свойства совместных К. О совместимости К можно судить по кривой «сопротивление разрыву — состав смесей». В случае совместимых К кривая вогнута по отношению к оси «состав смесей», в случае несовместимых — выпукла. При подборе смесей К для промышленного применения следует учитывать полярные свойства К. Рекомендуются смеси ПК и смеси НПК и ПК с преобладающим содержанием последнего.

О. Тимофеева
79760. Использование радиоактивного излучения для оценки однородности резиновых смесей. Богу-

славский Д. Б., Тихомиров Б. П., Бахарев А. И., Каучук и резина, 1957, № 12, 24—27

Однородности резиновых смесей оценивали по поглощению резинами радиоактивных излучений. Образец резины точно измеренной толщины помещали в Р-камеру между торцовым счетчиком и источником излучения ($Sr^{90} + Y^{90}$). Интенсивность прошедшего через образец излучения уменьшается с увеличением дозирования ZnO и, в меньшей степени, сажи. Типы сажи почти не влияют на изменение интенсивности, но белая сажа поглощает сильнее, чем углеродные. Характеристикой равномерности смешения служит величина среднеквадратичного отклонения от значения линейного коэф. поглощения. Эта величина хорошо согласуется с данными анализа физ.-мех. показателей. Предложенный способ не требует введения в резиновую смесь радиоактивных в-в. Чувствительность способа можно повысить, применяя мягкое β -излучение с энергией 0,3—0,4 мэв (напр., Tl^{204}).

В. Шершнев

79761. Химикалии, применяемые в резиновой промышленности. Часть 1, 2. Смит (Chemicals in the rubber industry. Part 1, 2. Smith D. A.), Drug and Chem. Exports, 1957, 18, № 210, 28—32; № 211, 22—24, 26—29 (англ.)

Популярная статья.

Н. Павлов

79762. Резины с аминопластиками. Ал-Фен (Rubber-aminoplasts. Alphen J. Van), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 3, 237—239, 240 (англ.)

Исследовали резины (Р), усиленные анилинформальдегидными (I), меламиноформальдегидными (II) и карбамидными смолами (III), образованными в латексе. Продукты, необходимые для образования смол, добавляют к стабилизированному латексу, смесь латекса и образующаяся смола желатинирует латекс, который затем нейтрализуют и высушивают. Р с I обладают наилучшими механич. свойствами. Износ шин из Р с 10% I, содержащей 25 вес. ч. сажи на 100 ч. каучука и смолы на 21% меньше, чем у шин из стандартных сажевых смесей. Бессажевые Р с I имеют больший износ и темнеют на свету, Р с II дороги и мало изучены, Р с III дешевле, но не дают воспроизводимых результатов. Наилучшими из изученных оказались Р, содержащие комбинированную меламинокарбамидную смолу в соотношении 25:75 (IV). Они сравнительно дешевы, дают светло-серые вулканизаты, не меняющие окраски на свету, обладающие достаточной прочностью (269 кг/см^2), пригодны для получения ярко окрашенных изделий. Изготовлены и эксплуатируются цветные шины из IV, имеющие несколько худшее сопротивление истиранию, чем у шин из обычных сажевых смесей, устойчивость скольжению хорошая. IV не увеличивают окисления резин, лучшим противостарителем является антиоксидант 4010 (N-фенил-N-циклогексил-п-фенилендиамин). Изделия из IV обладают достаточной водоустойчивостью; при введении различных наполнителей могут быть получены жесткие продукты.

О. Тимофеева

79763. Действие окислов металлов при вулканизации каучука тетраметилтиурамдисульфидом. Догадкин Б. А., Шершнев В. А., Коллоидн. ж., 1958, 20, № 1, 124—127 (рез. англ.)

Исследовали вулканизацию смесей из НК и СКИ тетраметилтиурамдисульфидом (I) (без S) с ZnO , MgO , $Ca(OH)_2$ и без окислов. Кинетика присоединения S I практически одинакова в смесях без окисла, с ZnO и с ZnO и стеариновой к-той и характеризуется максимумом при 10—20 мин. вулканизации. В смесях из СКИ с ZnO кол-во общей S мало отличается от введенной ($\sim 85\%$), а без окислов и с MgO и $Ca(OH)_2$ — значительно меньше (до 35—50%), что объясняется выделением летучих — CS_2 и $(CH_3)_2NH$. В соответствии с этим реверсия вулканизации отсут-

ствует только в смесях с ZnO . Уменьшение густоты сетки вулканизатов без окислов и с MgO и $Ca(OH)_2$ объясняется влиянием продуктов распада дитиокарбамидной к-ты, образующейся при взаимодействии I с каучуком, с ZnO эта к-та связывается в виде дитиокарбамата Zn (II). II не влияет на изменение вязкости р-ров каучука, вальцованного в среде инертного газа и на воздухе и прогретого при 143° . В присутствии масляной и бензойной к-т вязкость падает, так как II разрушается с образованием CS_2 и $(CH_3)_2NH$. Кол-во связываемой S и образующегося II возрастает с увеличением содержания в каучуках структур 1—2, степень поперечного сшивания при этом падает.

В. Шершнев

79764. Свойства и применения эбонита. Ливер (The properties and applications of ebonite. Lever A. E.), Rubber Developm., 1955, 8, № 4, 120—125 (англ.)

Популярная статья.

В. Шершнев

79765. Изменение окраски под влиянием вулканизации. Гралинский (Zmiany wybarwień pod wpływem wulkanizacji. Graliński Mirosław), Przem. włókienniczy, 1957, 11, № 8, 385—387 (польск.)

Изучали изменение оттенков окраски 110 красителей для хлопковых и искусственных волокон после горячей вулканизации. Влияние света и стирки сказывается лишь в немногих случаях и незначительно изменяет оттенок. После вулканизации, как правило, наблюдается ослабление, а также изменение оттенков. Исключение составляет хромолиновый Р. Желтые красители приобретают зеленоватый оттенок; оранжевые — грязно-зеленый; красные, а иногда и фиолетовые — голубоватый. Вулканизация не влияет на стойкость окраски к стирке и действию света.

В. Лепетов

79766. Рентгеновские исследования старившихся бутадienstирильных сополимеров. Дитце (Röntgenuntersuchungen an gealterten Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten. Dietze M.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 10, 387—393 (нем.)

Сравнивали рентгенограммы растянутых на 300—400% резиновых образцов, изготовленных из старившихся при нормальных условиях и не старившихся бутадienstирильных каучуков. Образцы растягивали при $\sim 20^\circ$ или при пониженной т-ре и экспонировали в рентгеновской камере два часа. Слабо вулканизованные образцы, растянутые при $\sim 20^\circ$, обнаруживали ориентационные эффекты. Заметного усиления ориентации при охлаждении растянутых при $\sim 20^\circ$ образцов не наблюдали. На нерастянутых образцах структурных эффектов не было обнаружено. Усиление ориентации наблюдали при растяжении охлажд. до -50° нерастянутых образцов. На величину ориентации влияют содержание стирола в сополимере и время, прошедшее от полимеризации до вулканизации. Увеличение содержания стирола уменьшает ориентационные эффекты. Хранение образцов до вулканизации (2 и 4 года) уменьшает ориентацию, после вулканизации заметного влияния хранения на ориентацию не обнаружено. Присутствие в резине в небольших кол-вах наполнителя приводит к уменьшению различия в интенсивности кольца по меридиану и по экватору. Это, возможно, связано с влиянием условий изготовления резин.

М. Хромов

79767. Старение каучука, его причины и предотвращение. Смит (Ageing: its causes and prevention. Smith J. F.), Planter, 1957, 33, № 10, 632—635 (англ.)

Т.м. РЖХим, 1958, 27189.

79768. Экспериментальное определение профиля скоростей в канале червяка шприцмашины. Эккер, Валентиноtti (Experimental determination of

velocity profiles in an extruder screw. Eccher Silvio, Valentiniotti Aldo, Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 5, 829—836 (англ.)

Исследование производили на установке, состоящей из неподвижного полого металлич. червяка (Ч) с прямоугольной канавкой постоянного шага, сечением 3×15 мм и наружным диам. 23 мм и вращающегося (0,146 об/мин) корпуса из стекла, не обладающего оптич. анизотропией. Относительное движение корпуса и Ч при вращении корпуса было таким же, как и в обычных шприцмашинах. Увлекаемая силами вязкого трения жидкость приводилась в поступательное движение и, проходя к концу Ч, попадала в его центральный канал и затем вновь попадала к началу Ч. На выходе из канала Ч был установлен игольчатый вентиль, регулируя степень открытия которого можно было изменять величину сопротивления на выходе из Ч. В качестве рабочей среды (ньютоновская жидкость с вязкостью ~ 1530 пуаз) применяли смесь полиизобутилена с парафином, с диспергированными Al опилками. Определение локальных скоростей производили по величине пути, проходимого отдельной взвешенной частицей в поле объектива инструментального микроскопа за определенный интервал времени. Определяли величину вектора локальной скорости в любой точке сечения. Координаты частицы определяли с точностью $\pm 0,01$ мм. Направленные движения частицы определяли путем соответствующей ориентировки окуляра микроскопа и измерения угла гониометром, прикрепленным к окуляру. Для уменьшения ошибок рефракции, связанных с цилиндрич. формой вращающегося цилиндра, он был погружен в прямоугольный стеклянный контейнер, заполненный касторовым маслом. Исследовали три режима течения: максимальный расход, нулевой расход и промежуточный режим, при частично открытом вентиле. В канале Ч существует два вида течения: осевое поступательное течение, в направлении параллельном оси винтового канала, и циркуляционное течение, в плоскости перпендикулярной оси винтового канала. Осевое течение складывается, в свою очередь, из двух течений: поступательного, возникающего в результате сил вязкого трения, и встречного течения, возникающего при наличии сопротивления на выходе из канала Ч. Поверхность нулевой скорости, совпадающая при нулевом расходе для осевого и циркуляционного течений, играет роль фиктивного дна. На режимах, отличных от нулевого расхода, поверхность нулевой скорости осевого и циркуляционного течений не совпадают, что приводит к возникновению интенсивного перемешивания. Сколько-нибудь заметное пристенное скольжение не обнаружено.

Р. Торнер
79769. Технологическое оборудование шинного производства за рубежом. Файман Л. С., Каучук и резина, 1958, № 5, 37—40
Обзор. Библ. 25 назв.

79770. Каучуки в электронной и электрической промышленности. Часть 1, 2. Норман, Пайн (Rubber in the electronic and electrical manufacturing industries. Part 1, 2. Norman R. H., Pyne J. R.), Electr. Manuf., 1958, 2, № 11, 6—8, 10; № 12, 10—12 (англ.)
Популярная статья.

В. Шершнев
79771. Резина в установках для сортировки песка и других наполнителей бетона. Джонс (Rubber and the grading of sands and other aggregates. Jones F. E.), Rubber Developm., 1957, 10, № 1, 27—29 (англ.)
См. РЖХим, 1958, 55965.

79772. Резина в качестве антикоррозионного материала. Хит (Rubber as a corrosion resistant mate-

rial. Heath W. A.), Corros. Prevent. and Control, 1958, 5, № 1, 49—55 (англ.)
Популярная статья.

В. Шершнев
79773. Производство высококачественной микропористой подошвы на Клужском кожевенном заводе «Янош Хербак». Надь, Вейнингер (Fabricarea talpii microporoase de bună calitate, preocupa-re continuă a tehnicienilor din întreprinderea J. Herbaks — Cluj. Nagy L., Weininger S.), Ind. proas., 1957, 4, № 8, 352—359 (рум.)

Изучение опыта пр-ва микропористой подошвы на заде «Янош Хербак» показало, что толстая однослойная подошва с гладкой внутренней и рубчатой наружной поверхностью позволяет добиться более высокого качества, чем подошва, разделенная на 2 слоя половинной толщины, так как в более толстом слое легче получить равномерную пористость. Сконструированы штампы и разработан способ штамповки толстой однослойной подошвы. Исследовали следующие порообразователи: диазоаминобензол (I), бензилсульфонилдинитрозопиперазин (II), динитрозопентаметилентетрамин (III), динитрозопиперазин, нитрат мочевины; все они при нагревании выделяют N_2 , дающий лучшую пористость, чем CO_2 , так как он не поглощается горячим каучуком. Кроме того, I играет роль ускорителя, пластификатора и красителя (желтое окрашивание); II требует более высокой т-ры вулканизации, вследствие более высокой т-ры разложения. Все они дают резину с объемным весом 0,3—0,8 г/см³. Особенно интересны сочетания порообразователей; так, при сочетании I и III в отношении 2:1 получается резина с объемным весом 0,5 г/см³ и очень равномерной структурой, в то же время исчезала окраска, присущая I, и запахи, присущий III.

З. Бобры
79774. Промышленное использование старой резины. Стаффорд (The utilisation of waste rubber. Stafford W. E.), Chem. and Process Engng, 1958, 39, № 2, 51—52 (англ.)

Обзорная статья. Библ. 15 назв.
В. Шершнев
79775. Механическое отделение волокон при регенерации резины. Бойлс, Салливан (Mechanical separation of fiber in rubber reclaiming. Boyles Robert M., Sullivan D. J.), Rubber World, 1957, 137, № 2, 256—258 (англ.)

При регенерации резины из старых покрышек отделение кордного волокна от резины производится в пневмо-центробежном сепараторе и на вибрационном столе. Способ позволяет также собирать волокно, которое может быть в дальнейшем использовано.

Р. Торнер
79776. О методах обработки данных испытаний резины на сопротивление разрыву. VIII. Кэс (Kase S.), Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1957, 30, № 11, 852—856, 901 (японск.; рус. англ.)

Точность определения величины сопротивления разрыву возрастает с увеличением числа опытов, однако с практич. точки зрения желательно небольшое количество испытаний. Определение среднего предлагается производить из 4 определений по ф-ле: $\bar{S} = 0,4(S_1 + S_2) + 0,2S_3$, где $S_1 \geq S_2 \geq S_3$, меньшие значения отбрасывают. Рекомендация основывается на предположении о двойном экспоненциальном распределении величины сопротивления разрыву и что средние по «моду» являются наиболее верной характеристикой прочности. Если относительное удлинение также подчиняется двойному экспоненциальному распределению, то предложенная ф-ла может быть применена и для его оценки. Указанная методика определения среднего обладает преимуществом перед американскими, английскими и существующими японскими стандартами. Часть VII см. РЖХим, 1957, 55799. М. Хромов

79777. Испытание на пластичность. Воспроизводимость и корреляция различных методов испытания. Вильямс (Plastizitäts-Prüfung: Reproduzierbarkeit und Korrelation der verschiedenen Prüf-Methoden. Williams G. E.), Kautschuk und Gummi, 1958, 11, № 1, 8 WT—14 WT (нем.)

Определяли пластичность смесей из НК с различными наполнителями с помощью пластометров Вильямса (В) и Дефо (Д) и вискозиметра Муни (М) с целью установления точности методов, степени их корреляции и влияния на пластичность типа наполнителей. Корреляционные зависимости между В и Д и между М и Д являются линейными. Наименьшие ошибки дает М, несколько больше Д и наибольшие В. Относительная точность зависит от пластичности смесей. Чувствительность М и Д выше, чем В. Исследовали влияние содержания в смесях различных наполнителей на величину остаточной деформации. Чем выше усиливающее действие наполнителей, тем больше остаточная деформация. С увеличением содержания различного рода наполнителей пластичность смесей возрастает, причем все три метода показывают приблизительно одинаковые результаты. Степень увеличения пластичности с увеличением концентрации наполнителей соответствует их усиливающим свойствам.

М. Хромов

79778. Испытание каучуков при низких температурах. Международные стандарты на испытания резин. Эдуардс (Low-temperature tests on rubbers. International standards for rubber testing. Edwards F. H.), Engineering, 1958, 185, № 4794, 113 (англ.)

Для оценки свойств резин при низких т-рах предлагается испытывать их на жесткость, хрупкость, твердость и остаточную деформацию сжатия. Рассмотрены испытания на жесткость и хрупкость, рекомендованные технич. комитетом по резине (I. S. O./T. C. № 45). Определение жесткости производится на торсионном приборе Джемана. Резиновый образец, соединенный одним концом со стальной проволокой, закручивают поворотом другого конца на 180°. По углу поворота проволоки можно определить деформацию образца и силу закручивания, а следовательно, и модуль резины. Испытания проводят при ~20° и при пониженных т-рах, при этом оценивают относительное изменение модуля. Обычно определяют т-ру, при которой модуль возрастает в 2, 5, 10, 100 раз. Хрупкость характеризуют определенной на спец. приборе т-рой, при которой происходит видимое ударное разрушение образца, повышение т-ры в опыте производят через 2°. Охлаждение образца в жидкой среде длится 2,5—5 мин., в газообразной среде — 1 час.

М. Хромов

79779. Машина для испытания на истирание с неизменяемой поверхностью и постоянной работой трения. Вильямс (A constant torque abrasion machine with a permanent abrasive surface. Williams Ira), Rubber World, 1957, 137, № 1, 78—83 (англ.)

Описана видоизмененная машина типа Дю-Пон — Грассели для испытания резин на истирание при постоянной работе трения (РТ), задаваемой изменением силы поджатия образцов к поверхности абразива. Цилиндрич. образцы торцами прижимаются к вращающемуся со скоростью 468 об/мин стальному диску, покрытому при помощи фенолооксидной смолы зернами карбида Si размером 400—540 м. Для получения более однородных условий истирания образцы вращаются относительно своих осей в том же направлении и с той же скоростью, как и абразивный диск. Истирание определяется по уменьшению высоты образцов. Испытания могут проводиться при различных т-рах. Для поддержания постоянства РТ сила поджатия образцов к абразивному диску изменяется

при помощи спец. пневматич. устройства. Вал, на котором крепится абразивный диск и при помощи которого одновременно вращаются образцы, связан с цилиндром. Изменение давления сжатого воздуха в цилиндре позволяет уменьшать или увеличивать давление диска на образцы. Регулировка давления воздуха в цилиндре осуществляется устройством, связанным с рычагом, с помощью которого задается РТ. Для предотвращения замазывания абразивный диск обдувается тальком. Истирающая способность диска не меняется в течение продолжительного срока. При постоянных т-ре и РТ износ увеличивается с возрастанием скорости вращения абразивного диска. Истирание быстро растет с увеличением РТ. Увеличение содержания масла в резине приводит к уменьшению износа. С повышением т-ры износ возрастает больше у полиуретановых каучуков, чем у бутадиенстирольных. Метод испытания при постоянной РТ хорошо согласуется с данными эксплуатации резин.

М. Хромов

79780. Испытания на прочность связи резины с металлом. Эдуардс (Tests for rubber-to-metal bonding. Edwards F. H.), Engineering, 1958, 185, № 4795, 150 (англ.)

Рассмотрены рекомендации технич. комитета по резине (I. S. O./T. C. № 45) по методам испытания на прочность связи резины с металлом. Метод отрыва друг от друга двух металлич. пластин с приклеенной к ним промежуточной резиновой прослойкой (толщиной 3 мм, диам. 40 мм) принят для рекомендации на последнем собрании комитета в Цюрихе в октябре 1957 г. Метод отрыва резиновой полоски от металлич. поверхности под углом в 90° требует доработки. На собрании были высказаны соображения о целесообразности рассмотрения динамич. методов определения прочности связи резины с металлом, а также статич. методов, в которых реализуется деформация сдвига.

М. Хромов

79781. Исследование текстильных материалов в резиновой промышленности. Гой, Вуд, Дженкинс (Textile research in the rubber industry. Goy R. S., Wood J. O., Jenkins J. A.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1958, 34/5, № 1, P20—P33 (англ.)

Основными характеристиками, которые определяются при применении корда в качестве усиливающего элемента в покрышке, являются: сопротивление действию статич. нагрузки, устойчивость в течение длительного времени, сохранение исходных свойств при эксплуатации, адгезионные свойства, гибкость и стойкость. Прочность определяется на разных стадиях изготовления покрышки. Определение сопротивления многократным деформациям растяжения и сжатия особенно важно для нитей, находящихся в боковине покрышки. Для этого применяются следующие наиболее распространенные в настоящее время методы: Гудрича, Гудыра, Файрстон-Скотта и Денлопа. Важное место занимает испытание на сопротивление действию высоких т-р (до 120—150°), а также способности корда к усадке при высоких т-рах. Последнее особенно важно для термопластичных волокон (наилон, терилон). Для спец. шин, работающих в условиях влажного и жаркого климата, определяется стойкость к действию микроорганизмов и влаги.

Н. Павлов

79782. Экспресс-метод определения общей серы в резиновых смесях и вулканизатах. Богина Л. Л., Мартюхина И. П., Каучук и резина, 1957, № 12, 27—30

Метод основан на сжигании навески резины в токе воздуха в трубчатой электрич. печи типа Марса с улавливанием SO₂ и SO₃ р-ром H₂O₂ и титрованием получающейся H₂SO₄. Для понижения т-ры разложения сульфатов, могущих присутствовать в резине, добавляют плавень — смесь V₂O₅ и ZnO. Метод дает хоро-

ние результаты в вулканизатах из НК, СК-30А, СКВ, СКН-18, бутилкаучука, бромбутилкаучука, в резинах из наирита S осаждают BaCl_2 . По точности не отличается от весового, но значительно короче (1 час вместо 20 час.). В. Шершнев

79783 С. Определение активности ускорителя (Guma. Oznaczenie aktywności przyspieszaczy). Польск. стандарт С-04276, 1957

79784 С. Резина. Определение объемной массы (плотности, удельной массы) гидростатическими весами (Guma. Oznaczenie masy objęściowej (gęstości, masy właściwej) wagą hydrostatyczną). Польск. стандарт С-04215, 1957

79785 С. Резина. Определение сопротивления раздиру по методу Гудрича (Guma. Oznaczenie wskaźnika wytrzymałości na rozdzielanie metodą Goodricha). Польск. стандарт С-04254, 1957

79786 П. Покрытая воском крошка коагулюма синтетического латекса для введения в асфальт. Хауленд (Wax-coated synthetic rubber crumb suitable for incorporation in asphalt. Howland Louis H.) [United States Rubber Co.] Пат. США 2779745, 29.01.57

Для связывания минер. частиц асфальтовых битумов дорожных покрытий в них вводят латексный коагулюм в форме крошки. Смесь 100 вес. ч. асфальта и 1—15 вес. ч. сухой крошки коагулюма синтетич. бутадиенового или бутадиенстирольного латекса нагревают при 121—177°. Т-ра размягчения асфальта 38—66°. Крошку латекса для лучшего диспергирования в асфальте покрывают минер., растительными, животными восками или парафином в кол-ве 2—25 вес. % (на каучук). Пример. К 50 ч. (сухого остатка) латекса GR-S добавляли суспензию (0,7 ч. в 2,8 ч. воды) янтисоксиданта и 2,5 ч. стеарата Na в 47,5 ч. воды. Для стабилизации или отставания латекса добавляли 300 ч. 6%-ного р-ра NaCl и для коагуляции 300 ч. р-ра, содержащего 0,7% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и 1% NaCl, после чего нагревали всю систему до кипения. Затем при перемешивании вводили 5 ч. расплавленного парафина и охлаждали до ~20°. Полученную крошку промывали водой и сушили 16 час. при 50°. 6,25 ч. ее вводили в 125 ч. нефтяного битума и выдерживали 2 часа при 149°. В. Шершнев

79787 П. Изготовление материала для дорожных подушек. Ито Дзюндзиро. Японск. пат. 1787, 13.03.56

Для изготовления легких, мягких и гибких плит, обладающих пловучестью, теплоизолирующим и амортизирующим действием, на слой какого-либо волокна (растительного, животного или синтетич.), пропитанного спец. клеем, накладывают слой пробковой крошки или пробковой муки, затем вновь слой волокна и т. д. до получения необходимой толщины листа. Пример. Состав клея для пропитки (в вес. ч.): латекс 100, S 5, ZnO 5; тетраметилтиурамдисульфид 0,5, меркаптобензотиазол 0,5, противостаритель 1, казеин 1, наполнитель 10—20. Готовая плита состоит из 20 ч. человеческого волоса, 30 ч. пробки и 30 ч. клея. Плиты вулканизуют в формах. Ю. Ермаков

79788 П. Получение твердой пористой резины из циклизированного каучука. Танака Сюдзо. Японск. пат. 2690, 11.04.56

Твердую пористую резину готовят из циклизированного каучука (ЦК), степень неперелетности которого понижена до 15—50%. К ЦК добавляют НК или СК, поробразователь, вулканизирующий агент, ускоритель вулканизации. Пример. К латексу, содержащему 60% каучука, добавляют для стабилизации 1,5—5% леионогенного поверхностноактивного в-ва или 5—

10% катионактивного мыла, затем H_2SO_4 до конц. ее в латексе 75% и нагревают смесь при 80° 6 час. или при 100° 2—3 часа; степень неперелетности при этом снижается с 70—80% до 15%. Полученный ЦК промывают водой, сушат и смешивают на вальцах с СК или НК. В 100 вес. ч. полученной маточной смеси (50% ЦК) вводят (в вес. ч.): стеариновую к-ту 1, ZnO 5, меркаптобензотиазол 1, дифенилгуанидин 0,3, S 2, динитрозоопентаметилентетрамин (порообразователь) 3, салициловую к-ту 2 (способствует порообразованию), наполнитель 40—80; смесь вулканизуют 12—17 мин. при 3 атм. Твердость полученной резины по JES 80°. Ю. Ермаков

79789 П. Способ покрытия изделий из силиконовых каучука и получаемые при этом продукты. Килбурн, Морони (Method of coating silicone rubber article and product resulting therefrom. Kilbourne Frederick L., Jr, Moroney Thomas S.) [The Connecticut Hard Rubber Co.] Пат. США 2764505, 25.09.56

Химическую устойчивость изделий из силиконовых эластомеров повышают, покрывая их слоем полететрафторэтиленовой смолы с последующим весьма кратковременным нагреванием при 350—430° и быстрым охлаждением. З. Нудельман

79790 П. Каучукоподобные сополимеры бутадиена, алкилакрилата и стирола. Митчелл, Шервуд (Rubbery interpolymers of a butadiene-1,3 hydrocarbon, an alkyl acrylate and a styrene hydrocarbon. Mitchell George R., Sherwood Neil H.) [The B. F. Goodrich Co.] Пат. США 2744099, 1.05.56

СК получают полимеризацией в водн. эмульсии при т-рах от -12 до 32° (предпочтительно 4—10°) смеси мономеров, содержащей (в вес. ч.) бутадиена 84—86, алкилакрилата ≤ 10 атомами С в алкильной группе (напр., этил-, бутил- или октилакрилат) 9—11 и стирола 3—7. Полученный продукт имеет точку стеклования (по Джеману) -65—-69°. З. Нудельман

79791 П. Клен на основе НК или СК в смеси с высокопластичными, растворимыми фенольными смолами. Хульш (Klebmasse auf der Grundlage von Natur- und Kunstkautschuk im Gemisch mit hochschmelzenden löslichen Phenolharzen. Hultsch Kurt) [Chemische Werke Albert.] Пат. ФРГ 1002489, 19.12.57

При изготовлении клеев (согласно пат. ФРГ 965598) (РЖХим, 1958, 30976) применяют фенольные смолы, полученные из фенолов с циклич. замещающими группами нагреванием с реакционноспособными конденсатами формальдегида и некоторым кол-вом нефенольных смолоподобных модифицирующих добавок. В качестве последних применяют канифоль или ее производные. Пример: 100 ч. полихлоропренового каучука смешивают на вальцах в течение 10 мин. с 4 ч. MgO и 5 ч. ZnO; 54 ч. этой смеси растворяют в смеси 45 ч. толуола, 75 ч. уксусного эфира и 60 ч. метилхлорида. К р-ру прибавляют смолу, плавящуюся при 133° и полученную нагреванием до 250° 5 вес. ч. канифоли с 2 вес. ч. п-фенилфенолдиалкоголя. М. Лурье

79792 П. Мягчители для синтетического каучука и заменителей каучука. Вик, Цербе, Енигке (Zusatzstoffe für Kautschuk, insbesondere Kunstkautschuk, und Kautschukaustauschstoffe. Wick Herbert, Zerbe Carl, Jaenicke Johannes) [Deutsche Shell A.-G., Metallgesellschaft A.-G.] Пат. ФРГ 967664, 5.12.57

В качестве мягчителей для сырого и вулканизированного каучука, в особенности СК или заменителя каучука, применяют продукты действия S или ее переносчиков (напр., хлористая S, Sb_2S_5 или P_2S_5) на смеси углеводородов, частично ненасыщенных, р-римых в

H_2SO_4 , получаемых при очистке минеральных масел селективными р-рителями, напр. фурфуролом, SO_2 или SO_2 в смеси с органич. р-рителями, напр. с бензолом. Такие масла, обработанные сравнительно небольшим кол-вом S при $\sim 200^\circ$, повышают сопротивление разрыву, раздиру, истиранию и относительное удлинение вулканизатов.

М. Лурье
79793 П. Способ соединения волокнистых или формованных изделий из сополимеров хлористого винилидена и хлорвинила с резиной. Танака Хидэадаэ, Фукусима Итиро [Нихон тому кабу-сики кайся]. Японск. пат. 2492, 4.04.56

Изделия из сополимеров хлористого винилидена и хлорвинила склеивают с резиной посредством р-ра, полученного растворением смесей из полихлоропрена в бензоле или тетрагидрофуране. Пример. Смесь (в вес. ч.): полихлоропрен 100, ZnO 5, жженая магнезия 0,4, сажа 10, растворяют в 3 бензола. Слой полученного клея наносят на поверхность сарана и резины, сушат 20 мин. при 70° ; обе поверхности склеивают, вулканизуют 3 мин. при $\sim 1,7$ ат.

Ю. Ермаков
79794 П. Способ изготовления резиновых смесей. Менткевич (Sposób wytwarzania mieszanek kaucukowych. Miętkiewicz Adolf Mieczysław). Польшк. пат. 37204, 15.10.55

Вместо стеариновой к-ты или части ее в резиновых смесях применяют жиропот.

В. Лепетов
79795 П. Ингредиенты резиновых смесей и их применение. Брукс, Кунс (Rubber chemical and use thereof. Brooks Marvin C., Kuhns Ray K.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2756220, 24.07.56

Добавление к сырым резиновым наполненным смесям на основе непердежных каучуков 0,5–10% (от веса наполнителя) винилсилтанов (I), с последующим нагреванием до $\geq 120^\circ$, улучшает физ.-мех. свойства вулканизатов вследствие взаимодействия I с наполнителем. I готовят пропуская при нагревании с обратным холодильником через р-р винилхлорсилана (II), в котором сумма винильных групп и Cl равна 4 (напр., винилтрихлорсилан), газообразный H_2S . Р-цию ведут в присутствии в-ва, связывающего HCl, до выделения кол-ва HCl, соответствующего кол-ву Cl в II. В I группа CH_2CH и S (сумма их кол-в равна 4) соединены непосредственно с атомом Si. I с ф-лой $CH_3CHSi(S-)_2$ представляет собой воскообразное твердое в-во при $\sim 20^\circ$ и вязкую жидкость при 125° .

З. Нудельман
79796 П. Полистирол-каучуковые композиции. Ардли (Polystyrene rubber compositions. Ardley Stanley Maurice) [British Resin Products Ltd.]. Англ. пат. 743353, 11.01.56

Смешением НК, полистирола (П) и 5–25 вес. ч. сложновязкого пластификатора (дибутилфталат, диоктилфталат, трикрезилфосфат) на 100 вес. ч. П получают продукт, введение которого в резиновую смесь из НК повышает твердость, модуль и электр. характеристики вулканизатов. Пример. Полистирол-каучуковая композиция (в вес. ч.): НК 100, П (дистрен 200) 200, дибутилфталат 10. Смесь обрабатывают на вальцах при 150° или в резиномесителе до полной гомогенизации. Полученный полуфабрикат (30 вес. ч.) смешивают на холодных вальцах с НК 90, ZnO 5, S 3, стеариновой к-той 2, циклогексилбензотиазилсульфен-амидом 1.

Л. Золотаревская
79797 П. N-моно-трет-алкилтиазолин-2-сульфенамиды как ускорители вулканизации. Карр (Acceleration of vulcanization by means of N-mono-tertiary-alkylthiazoline-2-sulfenamides. Carr Edward L.) [The Firestone Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2779809, 29.01.57

В качестве ускорителей вулканизации применяют N-моно-трет-алкилтиазолин-2-сульфенамиды (I) общей

ф-лы $SCH_2-CH_2-N=C-S-NHR$, где R — третичный

алкил с 4–12 атомами C. I получают р-цией соответствующих аминов с Na-солью 2-меркаптотиазолина. По сравнению с 2-меркаптотиазолином, I уменьшают склонность смесей к скорчингу, более эффективны для бутадиенстирольных каучуков и улучшают тепловое старение. Пример (в вес. ч.). Бутадиенстирольный каучук 100, сажа HAF 48; мягчитель 8; ZnO 3; S 2; стеариновая к-та 2; противостаритель 0,6; I 1,2.

В. Шершнев
79798 П. Смесей диеновых каучуков с частично гидrogenизованными продуктами реакции кетонов с фурфуролом. Харви (Mixtures of a diene rubber and a partially hydrogenated furfurylketone product. Harvey Mortimer T.) [Harvel Research Corp.]. Пат. США 2780614, 5.02.57

Для повышения озоностойкости вулканизатов в резиновые смеси вводят жидкие при 100° продукты р-ции кетонов с фурфуролом (II) в кол-ве ≤ 100 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. II имеют общую ф-лу $(HC=CH-CH=COCH=)_xR$, где $x=1$ или 2, R — ке-

тонный радикал, в котором атомы H у атома C в α -положении к группе $C=O$ замещены фурфуролом. II — моно- и дифурфурилкетоны — представляют собой органич. массу с вязкостью ≥ 50 спуаз (25°), получаемую при р-ции фурфуrolа с кетоном в щел. среде, или остаток от перегонки ее (60 вес. % массы), или продукты полимеризации их в кислой среде. Полученные II гидрогенизуют до присоединения 15–85% H, требуемого для полного насыщения связей C=C.

В. Шершнев
79799 П. Олово-органические соединения как противостарители в резиновых смесях. Уэйлберг, Томка, Рамсден (Rubber compositions. Weinberg Elliott L.). Пат. США 2789102, 16.04.57; (Rubber stabilized with hydrocarbon tin compounds. Weinberg Elliott L., Tomka Louis A.). Пат. США 2789103, 16.04.57; (Rubber stabilized with hydrocarbon tin mercaptides. Ramsden Hugh E., Weinberg Elliott L., Tomka Louis A.). Пат. США 2789104, 16.04.57; (Rubber with basic hydrocarbon tin compounds. Tomka Louis A., Weinberg Elliott L.). Пат. США 2789105, 16.04.57; (Stabilized rubbery composition. Tomka Louis A., Weinberg Elliott L.) [Metal & Thermit Corp.]. Пат. США 2789106, 16.04.57

В качестве противостарителей для резин применяют различные Sn-органические соединения (I). I вводят в смеси состава (в вес. ч.): НК 100, ZnO (несодержащая Pb) 5, стеариновая к-та 1, TiO_2 (анатаз) 10, нерастворимая S 3, бензотиазилдисульфид 1, тетраметилтиурамдисульфид 0,1, в кол-ве 0,05–5 вес. % (лучше 0,1–1%) и вулканизуют 20 мин. при 140° в прессе. При старении в кислородной бомбе и естественном старении резины с I не изменяют цвета, не растрескиваются, хорошо сохраняют механич. свойства. В пат. 2789102 описаны I общей ф-лы $R_nSn[SR'(COOR'')]_{4-n}$, где $n=1-3$; $x=1-2$; R — алкил, арил, или аралкил; R' алифатич. или ароматич. радикал с валентностью $x+1$, одна валентность соединена с атомом S, а другая — с атомом C группы $COOR''$; R'' — H, алкил, арил или аралкил. Лучшие результаты дает дибутил-Sn S,S' -бис-(изооктилмеркаптоацетат). В пат. 2789103 описаны I общей ф-лы $(R_2SnQ)_n$, где R — алкил, арил или аралкил; Q — O, S, Se или Te; n — обычно 1–3. Лучшие результаты дают дибутил-Sn-сульфид, дифенил-Sn-сульфид (0,25%), дибутил-Sn-оксисульфид (0,1%). В пат. 2789104 описаны I общей ф-лы $R_nSn(SR')_{4-n}$, где R и R' — алкилы, арилы или аралкилы; n = 1–3. Лучшие результаты дает дибутил-

Sn-S, S'-бис-(лаурилмеркаптит). В пат. 2789105 описаны I общий ф-лы $R'O[Sn(R)_2O]_n[Sn(R)_2OR']$, где R' — карбоксил, арил или алкил; R — арил, алкил или арилалкил; n = 1—6. Лучшие результаты получены, когда n = 1, R — алкил (напр., бутил), R' — карбоксил (напр., лауроил или одноосновной арил малеиновой к-ты) или R и R' — алкилы (напр., бутил и гексил), или когда n = 6, R и R' — алкилы (напр., бутил и гексил). В пат. 2789106 описаны I общей ф-лы R_2SnQ , где R — арил или алкил, Q — O или кислородсодержащие электроотрицательные неорганич. радикалы. Лучшие результаты дают дибутил-SnO, дилаурил-SnO, дибутил-SnHPO₃, диметил-SnSO₃. В. Шершнев

79800 П. Плита вулканизационного пресса, обогреваемая паром. Розенберг, Словик (Płyta grzejna parowa do wulkanizacji. Rozenberg Salomon, Słowik Stanisław) [Zakłady Gumowe Górnicwa]. Польск. пат. 37153, 15.10.55

В вулканизационных прессах в произ-ве транспортных лент между верхней и нижней стальными плитами находятся змеевик из котельных труб и Al-вкладыши, заполняющие пространство между витками змеевика. В. Лепетов

79801 П. Бескамерная шина. Фудзита Фумио, Морита Мицуо [Тоё гому когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1953, 5.03.56

Нижнюю поверхность и внешнюю боковую поверхность борта, прилегающую к ободу, делают из жесткой резины, воспринимающей рабочее давление. Перед вулканизацией во внешней боковой поверхности борта делают желобки, в которые после вулканизации вклеивают кольца из подвулканизированной мягкой резины, способствующие хорошему уплотнению пространства между шиной и ободом. Для предохранения ходовой части шины от действия воздуха внутренняя поверхность шины покрыта тонким слоем из НК; этот слой защищен слоем прорезиненного материала. В слое НК находится бортовое кольцо. Между слоем НК, отделенный от него слоем прорезиненного материала, находится эластичный слой из подвулканизированной резины (из GR-S или НК); в случае прокола он заполняет отверстие и не допускает утечки воздуха. Ю. Ермаков

79802 П. Производство шин с прокладкой из пористой резины. Нисидзима Хироэдзо, Хорин Кэдзо. Японск. пат. 1693, 8.03.56

При изготовлении шин между протектором и каркасом (а так же между любыми другими слоями) для лучшего их соединения, устранения перекосов и трещин вклеивают прокладки из пористой вулканизированной резины или подвулканизированной резины с примесью порообразователя. Материал прокладки содержит 15% мелкого волокна (хлопкового, шерстяного, искусств. или синтетич.). Толщина прокладки 0,3—0,7 мм. Вулканизацию производят при 140—170° и 20,4—40,8 ата. Примерный состав материала прокладки (в вес. ч.): каучук 100, ZnO 5, S 2,5, ускоритель вулканизации 1,5, противостаритель 1, наполнитель 30, порообразователь 3, салициловая к-та 3, стеариновая к-та 3, обрезки невулканизированного шинного корда 30. Ю. Ермаков

79803 П. Клей для крепления изобутилендиолефиновых сополимеров к волокнам. Робисон (Cement for adhesion of isobutylenediolefin polymers to fibers. Robison Samuel B.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2754239, 10.07.56

Для крепления изоолефинодиолефиновых сополимеров к тканям из искусств. или синтетич. волокна применяют клей, содержащий указанный сополимер состава (в вес. ч.): сополимер 97,5% изобутилена и 2,5% изопрена 100, канальная сажа 50, ZnO 5, стеариновая к-та 0,5, S 2, диэтилдитиокарбамат Те 1, резор-

цин 3—20, параформальдегид 3—20 (на 1 параформальдегида 0,5—20 резорцина). 15 г смеси растворяют в ~150 мл летучего углеводородного р-рителя.

79804 П. Резино-металлические детали и способ их изготовления. Банч, Серс (Composite article and method of manufacture. Bunch Walter Ray, Sears Harold W.) [Stillman Rubber Co.]. Пат. США 2764537, 25.09.56

Резина для обкладки изделий из Al-сплавов, подвергающихся анодированию во избежание разрушения при этой операции, должна обладать повышенным сопротивлением. Для этой цели содержание сажи в резине должно быть 80 вес. ч. на 100 ч. каучука. Резиновая смесь имеет состав (в вес. ч.): каучук 100, ZnO 5, стеариновая к-та 0,5, бензотиазилдисульфид 1,5, 8-антиоксидант 1, сажа не электропроводная 80, наполн 20, мягчитель 20. Р. Торнер

См. также раздел *Химия высокомолекулярных соединений и рефераты*: Хлоркаучук 78066, 79585, Синтетич. каучуки 79527. Сточные воды произ-ва СК 78104, 78137, 78138. Неопрен, гуммирование хим. аппаратуры 78057. Силиконовый каучук 79537. Фторкаучук 78576. Кремнеземный наполнитель 79715. Порообразователь 78648. Корд полиамидный 79805.

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор В. А. Дерезицкая

79805. Достижения в области синтетических волокон. Кирмайер (Progrese in domeniul fibrelor sintetice. Kirmaier G.), Rev. chim., 1958, 9, № 2, 89—96 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Описаны новейшие достижения и исследования в области синтетич. волокон. Автор считает наиболее перспективными следующие работы: применение полиамидного корда для автомобильных покрышек; прядение полиакрилонитрильных волокон из р-ров солей; синтез некоторых полипептидов и получение изотактич. полимеров, пригодных для прядения.

Резюме автора

79806. Развитие синтетических волокон в Японии. Имото (Imoto M.), Санъя кикай гаккайси, J. Mach. Soc., 1957, 10, № 3, 1—8 (японск.)

79807. О фирменных названиях синтетических волокон. Нюселейн (Die Bedeutung der Namens- und Begriffsordnung bei synthetischen Fasern. Nüßlein J.), Melliand Textilber., 1958, 39, № 3, 320—323 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Общие рассуждения о неудобстве большого числа фирменных названий для одного и того же синтетич. волокна. Предлагается новая номенклатура волокон, основанная на хим. названиях исходных мономеров или элементарного звена, или через заглавные буквы хим. названия мономера. А. Пакшвер

79808. Волокна и пластмассы из полипропиленов. Полетти (Fibres et plastiques de polypropylene. Poletti J.), Ind. text., 1957, № 850, 667—688 (франц.)

Приводятся общие сведения о получении, структуре, свойствах и применении изотактич. полипропиленов. Р. Муромов

79809. Характеристика процесса образования волокон из кристаллических полимеров, находящихся в упругом состоянии, с точки зрения механики. Сата (Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1957, № 43, 260—265 (японск.)

79810. Волокно из поливинилхлорида. Сивек (Vlakno od polyvinil hlorida. Sivek Josip), Tekstilna ind., 1957, 5, № 6—7, 194—197 (сербо-хорв.)

79811. Достижения в производстве и крашении волокон на основе акрилонитрила. Дорсет (Developments in the production and colouring of polyacrylonitrile fibres. Dorset B. C. M.), Text. Manufacturer, 1957, 83, № 996, 632—636 (англ.)

Обзор новой патентной литературы в области синтеза сополимеров акрилонитрила для получения синтетич. волокон, усовершенствования его прядения и придания ему способности окрашиваться. Библ. 3 назв. В. Дашуин

79812. Получение волокна ролан из полиакрилонитрила. Чобану (Filarea nitrilului poliactilic pentru obtinerea fibrelor rolan. Ciobanu V.), Tescn. nouă, 1958, 5, № 151, 3 (рум.)

Перечислены основные преимущества и недостатки полиакрилонитрильных волокон. Кратко описан технологич. процесс получения волокна ролан и даны основные параметры прядения по мокрому способу: конц-ия в диметилформамиде 15—19%, фильтрация — не менее 2 раз, обезвоздушивание — не менее 8 час., фильерная вытяжка 20%, т-ра осадительной ванны 100—120° (глицерин), конц-ия диметилформамида в осадительной ванне 10—20%, путь нити в ванне 60—80 см, скорость прядения 5 м/мин, т-ра пластификационной ванны 140—160°, путь нити 40—60 см, скорость вытяжки 25—50 м/мин, кратность вытяжки 1:5—1:10, фиксация 15 мин. при 90—95°. С. Савина

79813. Полиакрилонитрильное волокно ролан. Гергел (Fibra poliactilonitrilică rolan. Gherghel Florica), Tehn. nouă, 1958, 5, № 151, 7 (рум.)

Кратко описан процесс получения акрилонитрила и его полимеризации, произ-ва волокна ролан из полиакрилонитрила, его основные свойства и области применения. Приведены сравнительные данные по стойкости к светопогоде и к действию тепла волокон ролан и других волокон. С. Савина

79814. Дайнел, его свойства и применение. Левандовский (Dyner — jego właściwości i zastosowanie. Lewandowski Stefan), Włókiennictwo, 1957, 6, № 11, 241—242 (польск.)

Приводится принципиальная схема получения сополимера акрилонитрила с винилхлоридом и формования из него волокон. Описаны хим. и физ.-хим. свойства волокна, условия его крашения и переработки в ткани в смеси с шерстью, ацетатным, вискозным и синтетич. волокнами, а также области применения. Э. Натхан

79815. Дарлан — первое динитрильное волокно. Смит (Darlan — the first dinitrile fiber. Smith Richard D.), Text. Res. J., 1957, 27, № 9, 730—737 (англ.)

Волокно дарлан получается из сополимера винилиденцианида (I) и винилацетата (II). I легко полимеризуется по ионному механизму, при сополимеризации с другими мономерами имеет тенденцию к образованию правильно чередующихся структур типа А—Б—А—Б. Независимо от соотношения исходных продуктов, сополимер всегда имеет состав 50/50 в молярных процентах. Благодаря сильному межмолекулярному взаимодействию, т-ра перехода второго рода очень высока и равна ~171°, что на ~93° выше, чем у соответствующего сополимера акрилонитрила с П. Исходными продуктами произ-ва I и II являются C_2H_2 и NH_3 . Волокно дарлан имеет прочность 1,75 г/денье в сухом и 1,5 г/денье в мокром состоянии, уд. в. 1,18, влагопоглощение 2,2%, т. размягч. 171—179°. Точка перегиба на кривой нагрузка — удлинение соответствует удлинению 2—3% и нагрузке 0,75 г/денье. Подробно описаны эластич. свойства волокна, способы крашения, а также свойства изделий из дарлана в смеси с другими волокнами. С. Савина

79816. Изменение структуры синтетических волокон, полученных прядением из расплава. Кирмайер

(Modificarea structurii fibrelor sintetice filate din topitură. Kirmaier G.), Tehn. nouă, 1958, 5, № 141, 1, 4 (рум.)

Круглое сечение синтетич. волокон является причиной ряда их недостатков: стеклянного блеска, скользкости, плохой кроющей способности, цепляемости. В результате работ, проведенных Институтом текстильной технологии (ГДР), намечено 3 способа изменения сечения волокон: прядение из расплава через фильеры с профилированными отверстиями; прядение волокон с одним или несколькими каналами через спец. фильеры или введение газов в момент выдавливания; нанесение насечек на поверхность волокна обработкой конц. р-ром $CaCl_2$ (35—50%). Обработка проводится при ~20°, а время контакта выбирается так, чтобы не вызвать заметных изменений прочности. Полученные указанными способами волокна отличаются приятным блеском и меньшей цепляемостью. На штапеле хорошо сохраняются извитки, увеличивается его объемность, уменьшается теплопроводность. С. Савина

79817. Полиамидное волокно релон и другие синтетические волокна. Минтер (Fibra poliamică relon și fibrele sintetice. Minter I.), Tehn. nouă, 1958, 5, № 151, 3 (рум.)

В РНР пущена опытная установка по выпуску полиамидного волокна релон из поликапроамида. В 1959 г. будет пущен комбинат по произ-ву релона (начиная с фенола) производительностью 2000 т в год. Строятся опытные установки по выпуску полиакрилонитрильного волокна ролан и полиэфирного волокна терон. Намечено строительство 3-да по выпуску 5000 т в год ролана. Дано краткое описание произ-ва, полиамидного волокна релон. С. Савина

79818. Полиамиды. Холл (Polyamide. Hall A. J.), Texture, 1957, 4, № 2, 51—54 (англ.)

Общие сведения о получении, свойствах и крашении полиамидных волокон найлон 6 и 66. Р. Муромова

79819. Растворимость в щелочи щелочной целлюлозы. II. Экстракция холодными щелочными растворами щелочной целлюлозы. III. Регенерация отработанной, содержащей гемилцеллюлозы, жидкости после холодной щелочной экстракции щелочной целлюлозы. Клейнерт, Вурм (Alkali-solubility of alkali-cellulose II. Cold alkali extraction of commercial alkali-cellulose. III. Regeneration of used, hemicellulose-containing liquors from the cold alkali extraction of alkali-celluloses. Kleinert Theodor N., Wurm Philipp), Tappi, 1956, 39, № 11, 813—817, 818—819 (англ.)

II. Изучалась промывка щел. целлюлозы (I) после мерсеризации холодным разб. р-ром NaOH. Это достигается добавлением к мерсеризуемой массе такого кол-ва разб. р-ра щелочи, чтобы содержание NaOH в массе понизилось до 10%. Для мерсеризации целесообразно применять р-ры с 200—280 г/л NaOH. Такая промывка занимает несколько минут, она обеспечивает резкое улучшение качества I. Содержание α-целл. увеличивается до 96—98%, содержание пентозанов уменьшается до 0,5—0,8%, получается I свободная по степени полимеризации, обладающая высокой реакционной способностью. Из нее, даже при пониженном расходе CS_2 , получается хорошо фильтрующаяся вискоза и образуется мало побочных серусодержащих продуктов. Наличие гемилцеллюлоз (II) в мерсеризующей жидкости не мешает достижению хороших результатов и даже желательнее, так как II, так же как и растворенная в щелочи I, оказывает защитное действие на целлюлозу, предохраняя ее от действия воздуха. Реакционная способность промытой 10%-ной щелочью I не ухудшается, если такую I отмыть до

нейтр. реакции водой и высушить при низкой т-ре. Такая целлюлоза не стареет (не роговеет) и не желтеет даже при длительном хранении и пригодна для ацетилирования и получения других эфиров целлюлозы.

III. Предложена регенерация щел. р-ров, получаемых при промывке I после мерсеризации путем частичного упаривания их до содержания NaOH, обычно применяемого при мерсеризации или до более высокого. При выпаривании в осадок, легко отделяемый от р-ра путем фильтрации, выпадает ~40% от общего кол-ва II, находившихся в регенерируемом щелоке (все β -целлюлозы и четвертая часть γ -целлюлозы), а также около двух третей соды. Прозрачный щел. р-р после регенерации вполне пригоден для мерсеризации. Осажденные при выпаривании II предлагаются использовать в качестве добавки к бумажной массе, улучшающей механич. прочность бумаги. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 63028. А. Закопчиков

79820. Исследование реакции взаимодействия сероуглерода с концентрированными растворами едкого натрия. Вейдеман Е. Б., Меос А. И., Тр. Ленингр. текстильн. ин-та, 1958, № 7, 110—116

Исследовалась р-ция взаимодействия CS_2 с конц. р-рами NaOH (I) с целью выявить взаимосвязь между кол-вом образующегося Na_2CS_3 и кол-вом воды, приходящейся на 1 моль I в р-ре. Р-ры I приготавливались исходя из соотношения $H_2O:I$ 3—12. Показано, что с увеличением соотношения $H_2O:I > 6$ скорость взаимодействия CS_2 с I значительно возрастает. CS_2 реагирует с р-ром I $\cdot 8H_2O$ в 4,5 раза интенсивнее, чем с р-ром I $\cdot 6H_2O$, кол-во образующегося Na_2CS_3 возрастает с разбавлением щел. р-ра. Затруднение р-ции CS_2 с NaOH в конц. р-рах авторы объясняют образованием гидратов I $\cdot nH_2O$, что замедляет промежуточную р-цию CS_2 с водой. Р. Деревницкая

79821. Исследование вискозы. XVII. Повышение концентрации разбавленного вискозного раствора. Фудзиси, Такаги, Судзуки (Fujii Mitsuo, Takagi Michio, Suzuki Shozaburo), Сэнгэи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, 11, № 10, 594—601 (японск.; рез. англ.)

Ацетон не смешивается с водн. р-ром NaOH, но извлекает часть воды и повышает конц-ию NaOH в р-ре. Обработывая разб. вискозный р-р ацетоном, можно повысить конц-ию целлюлозы и NaOH в р-ре без осаждения ксантогената целлюлозы. А. Пакшвер

79822. Выяснение возможностей уменьшения выделения вредных газов при прядении путем добавки к вискозе акрилонитрила. Меос А. И., Перепелкин К. Е., Сорокин Я. З., Тр. Ленингр. текстильн. ин-та, 1957, № 9, 245—252

При добавке акрилонитрила (I) к вискозе происходит быстрое ее омоложение и некоторое понижение вязкости, но затем вискоза с добавкой I созревает быстрее, а при значительной добавке (2 моля на 1 моль Na_2CS_3) она коагулирует уже через 7 суток. Распределение CS_2 при добавке I к вискозе резко изменяется, увеличивается его содержание в ксантогенате целлюлозы и уменьшается в побочных продуктах. Добавка I в процессе ксантогенирования приводит к взаимодействию I с щел. целлюлозой и образованию смешанных эфиров целлюлозы, растворимых в разб. щелочах. В вискозе побочные продукты защищают ксантогенат целлюлозы от действия I, вследствие своей большей реакционной способности. При прядении вискозы с добавкой I значительно снижается выделение H_2S , выделение CS_2 не изменяется. Получено волокно с нормальными физ.-мех. показателями. Добавку акрилонитрила к вискозе целесообразно производить незадолго перед жоступлением ее на прядение. В. Деревницкая

79823. О диэлектрической сушке куличей вискозного шелка в паровой среде. Окамура, Фудзimoto (Okamura I., Fujimoto S.), [Сэнгэи гаккайси], J. Text. Mach. Soc., 1957, 10, № 7, 9—14 (японск.; рез. англ.)

В отличие от воздушной сушки куличей, которая вызывает неравномерную усадку нитей во внутренних и внешних слоях паковки, новый метод диэлектрич. сушки куличей в паровой атмосфере обеспечивает получение вполне равномерного фабриката. Нити из куличей, подвергнутых диэлектрич. сушке, имеют одинаковый номер по всей длине. К. Маркузе

79824. Акрилонитрильное волокно «Экселан». Окаса, Касэн гэнпо, Japan Chem. Fibres Monthly, 1957, 10, № 6, 65—68 (японск.)

79825. Изучение механических свойств целлюлозных волокон при малом содержании влаги. Сулейманова З. И., Каргин В. А., Каучук и резина, 1957, № 12, 18—22

Абсолютно сухие целлюлозные волокна имеют большую величину разрывной деформации (РД), причем последняя особенно заметно увеличивается в области малой относительной влажности (до ~10%). РД абс. сухих вискозных волокон (ВВ) составляет 2,3—18,4% в зависимости от структуры волокна. При этом же значении влажности РД хлопковых волокон (ХВ) 2—3%. РД абс. сухих необработанных ХВ и ВВ центрифугального способа прядения составляют 30—50% от РД при нормальных условиях. Зависимость РД от влаги для сильно ориентированного ВВ меньше, чем для менее ориентированного. Такая же закономерность наблюдается для хлопка. Прочность ориентированных ВВ резко снижается при 0,10% относительной влажности. Прочность неориентированных или малоориентированных ВВ не зависит от влажности в пределах до 10%. Прочность ХВ в этих условиях увеличивается с ростом влажности. Н. Павлов

79826. О фотохимической деструкции синтетических полиамидных волокон. Виня (Contribuții la teoria degradării fotochimice a fibrelor sintetice poliamidice. Vinea E.), Ind. textilă, 1957, 8, № 2, 64—68 (рум.; рез. русск., нем.)

Полиамидные волокна деструктируются под действием света, что обнаруживается по падению прочности, удлинению и степени полимеризации. В присутствии воды амидная связь гидролизуетсся с образованием amino- и карбоксильных групп. За счет аминогрупп вследствие таутомерного превращения возникают двойные связи, по которым присоединяется кислород с образованием перекисного соединения. Последнее очень нестабильно и разлагается с образованием карбоксильной группы и нитрозогруппы. В облученном материале удалось аналитически подтвердить наличие нитрозо- и пероксидных групп. Наличие окислительного процесса наряду с гидролизом доказано также тем, что число карбоксильных групп возрастает в 2—3 раза больше, чем число аминогрупп. TiO_2 ускоряет деструкцию полиамидов. Прочность полиамидов к свету повышается при обработке солями Cr или при крашении хромировочными красителями. С. Савина

79827. Электрические свойства химических волокон. Херл (Elektrische Eigenschaften der Chemiefasern. Hearle J. W. S.), Reyon Zellwolle und and. Chemiefasern, 1958, 8, № 1, 34—38 (нем.)

Приведены данные электрич. сопротивления для вискозного шелка, хлопка, шерсти, вискозного штапельного волокна, ацетатного волокна, найлона, орлена и терилена при 20° и 65% относительной влажности. Приводятся также кривые, характеризующие зависимости диэлектрич. постоянной от частоты и влажности для различных хим. волокон, электрич. потери и др.

гие электр. показатели волокон. Эти зависимости могут быть использованы для автоматич. определения толщины пряжи, влажности волокон, для автоматизации сушки и других процессов, связанных с изменением электр. свойств волокон. Описаны приборы, измеряющие соответствующие параметры волокон: «драймер» для измерения влажности ткани, прибор для определения ровноты пряжи. А. Пакшвер

79828. Ориентация кристаллитов в полиамидных волокнах типа стилон. Бондарчук (Orientacja krystalitów we włóknach poliamidowych typu steelon. Bondarczuk L.), Przem. włókienniczy, 1957, 11, № 10, Biul. inst. włókienn., 19 (польск.)

79829. Изучение структуры нейлона-6 и других полиамидов. Кесслер (Structuuronderzoek van Nylon-6 en andere polyamiden. Kessler J. Ch. F.), Plastica, 1957, 10, № 7, 466—470; № 8, 540—545; № 9, 604—611 (гол.; реж. нем., франц., англ.)

Свойства нейлона-6 и других полиамидов тесно связаны с их структурой. Дана классификация различных структур полиамидов. Структура может быть изменена в процессе произ-ва, что было доказано на практике. Формование методом литья под давлением вызывает больше трудностей, чем формование методом экструзии. Рассмотрена связь между структурой и физ.-мех. свойствами. В первой части работы дано описание явления кристаллизации. Во второй части рассматривается связь между способом произ-ва и структурой. Обращается особое внимание на влияние различных конструкций машин, передачу тепла и перемешивание. В третьей части внимание уделено главным образом выбору исходных материалов. В заключение даны практич. указания по проведению структурных исследований. С. Савина

79830. О методике исследования деформации изотропного капронового волокна. Мазов Ю. А., Текстильн. пром-сть, 1958, № 3, 17—18

Обсуждаются методы исследования изотропных полиамидных волокон, в частности капрона, и кривые деформации, получаемые с помощью этих методов. Автор считает, что маятниковые динамометры имеют малую чувствительность, не могут точно фиксировать процессы, протекающие в материале. В качестве прибора, позволяющего получить наиболее полную картину деформации капрона, автор рекомендует динамометр с датчиком из проволочных сопротивлений, соединенных с осциллографом. В. Деревницкая

79831. Фильтровальные материалы из химических волокон. Вильямс (Filtering with man-made fibres. Williams A. E.), Export Rev. Brit. Drug. and Chem. Inds, 1957, 17, № 201, 27—30 (англ.)

Описано применение нейлона, терилена и стекловолокна для изготовления фильтровальных материалов. Нейлон и терилен применяются для фильтрации химически агрессивных жидкостей, а также в тех случаях, когда природные волокна разрушаются под действием микроорганизмов. Ткани из стекловолокна особенно пригодны для очистки горячих газов или воздуха при 200—400° или для фильтрации городских сточных вод. А. Пакшвер

79832. Смесь синтетического волокна с шерстью. Алиберт (Las mezclas de fibras sintéticas con la lana, en la hilatura de lana peinada. Alibert J. M.), Ind. text. sud amer., 1957, 16, № 192, Fibras artif. y sintet., 1—2 (исп.)

Начало см. РЖХим, 1958, 72890.

79833 П. Растворы полиамидов. Бейндорф (Polyamide solutions. Beindorff Arthur B.) [The Chemstrand Corp.], Пат. США 2784168, 05.03.57

Для растворения полиамидов, содержащих элемен-

тарное звено ф-лы $-N(R')CO-$ и обычно растворимых в феноле применяют 2,2,2-трихлор-1-этоксипанол. В ф-ле R—2-валентный углеводородный радикал, содержащий ≥ 5 атомов C и R'—H или одновалентный углеводородный радикал. В частности указанный р-ритель применяют для растворения поликапроамида, полиметилкапроамида, полиамида из аминокпропиловой к-ты и других аналогичных полимеров. Напр., 9 ч. 2,2,2-трихлор-1-этоксипанола нагревают до 90° и добавляют 1 ч. поликапроамида. Полимер быстро растворяется, образуя прозрачный р-р. А. Казакова

79834 П. Поликонденсация эфиров терефталевой кислоты и гликолей. Хейзенберг, Вацль (Method of polycondensing diglycol esters of terephthalic acid. Heisenberg Erwin, Watzl Anton) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.], Пат. США 2742451, 17.04.56

Расплавленный бис-гликольтерефталат конденсируют, пропуская через него пары инертных парафиновых, ароматич. или гидроароматич. углеводородов (напр., бэл., декагидронафталина) с т-рой 170—250°. Процесс может проводиться непрерывно пропусканием паров углеводородов противотоком по отношению к жидкому эфиру. Напр., 20 г диметилтерефталата переэтерифицируют обычным способом 10 г этиленгликоля в присутствии катализатора ($ZnO-B_2O_3$) до полного выделения CH_3OH (~2 часа). Через эфир пропускают в течение 6 час. при сильном перемешивании пары чистого бензола с т-рой 185°, т-ра смеси поднимается до 250°, и расплав постепенно густеет. Конечный продукт имеет т. пл. 249°; при замене паров бензола на N_2 получают полимер с неудовлетворительными свойствами. Ю. Васильев

79835 П. Способ поликонденсации диоксифиров ароматических дикарбоновых кислот, а именно терефталевой кислоты. Зиггел, Клейн (Verfahren zur Polykondensation von Diolesteren aromatischer Dicarbonsäuren insbesondere von solchen der Terephthalsäure. Siggel Erhard, Kleine Johannes) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.], Пат. ФРГ 956357, 17.01.57

Доп. к пат. ФРГ 947517 (РЖХим, 1958, 38116). При поликонденсации смеси 95% β -оксипентилфталата (I) и 5% другого диоксифира ароматич. дикарбоновой к-ты в среде бициклич. р-рителей получается смешанный полиэфир (II). Волокно, полученное из II, обладает хорошей прочностью при небольшом удлинении. Напр. 97 ч. I и 3 ч. ди- ϵ -оксипентаметилтерефталата нагревают 7 час в 110 ч. α -метилнафталина. Из массы отгоняется смесь гликолей, которая после пропускания через колонку с силикагелем может быть использована вновь. После удаления р-рителя получают бесцветный II с т. пл. 232°. Волокно, полученное из II пряжением из расплава, имеет прочность 51 р км при удлинении 5,5%. Из 96 ч. I и 4 ч. дигликолевого эфира фенилендиуксусной к-ты в 110 ч. дифенилоксида получают II с т. пл. 237°. Волокно имеет прочность 48 р км при удлинении 7,5%. К. Склобовский

79836 П. Получение водорастворимых жидких продуктов конденсации. Курт (Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen, flüssigen Vorkondensats. Kurth Herbert). Швейц. пат. 314654, 15.08.56

Пентаэритрит, сахар (напр., кристаллич. сахарозу) и $(H_2O) \leq 30$ мин. облучают γ -лучами, смесь подкисляют органич. или минер. к-той (бензойная, молочная, уксусная, лимонная, борная к-ты, HCl или H_2SO_4) и нагревают 1 час для проведения конденсации, подщелачивают минер. или органич. основанием (гидроксиды и карбонаты щел. или щел.-зем металлов, кофеин, морфин, опиум, стрихнин, никотин), нагревают 1 час, снова подкисляют и нагревают 45 мин. (нагревание прекращают до того, как продукт станет твер-

дым и нерастворимым). Процесс можно проводить под давлением; нагревание лучше производить до 100° в 1-й стадии, постепенно поднимая т-ру до 105° в 3-й стадии. Продукт должен иметь рН 4—7. 800 г пентаэритрита, 200 г кристаллич. сахарозы и 1200 мл 30%-ного водн. CH_2O облучают по отдельности γ -лучами в течение 30 мин., затем смешивают и прибавляют 20 мл 25%-ной H_2SO_4 , смесь нагревают 1 час при 100°, затем добавляют 60 мл 12%-ного КОН и нагревают 1 час при 100°. Прибавляют 40 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и нагревают 45 мин. при 104—105°. Конденсат, имеющий рН 1—2, доводят до рН 4—7, после чего его можно применять путем этерификации и омыления, нитрования, хлорирования и т. д. для получения восков и обработки синтетич. волокон. Разбавлением (напр. водой) или перегонкой продукту можно придать требуемую вязкость. Б. Фабричный

79837 П. Способ получения нитей из раствора полиакрилонитрила в азотной кислоте. Хальбиг (Verfahren zur Herstellung von Fäden aus einer Lösung von Polyacrylnitril in Salpetersäure. Halbig Paul). Швейц. пат. 313961, 14.07.56

Патентуется способ получения волокон из р-ра полиакрилонитрила (I) в HNO_3 (II), отличающийся тем, что с целью повышения прочности волокна с узелком прядильный р-р, кроме I, содержит 1—15% полиакриламида (III). III можно добавлять в р-р в виде готового полимера, полученного полимеризацией акриламида, или в виде р-ра в II, полученного путем выдерживания при определенной т-ре азотнокислотного р-ра I той же конц-ии, что и прядильный р-р. Напр., 150 ч. I со степенью полимеризации 1200, суспендированного в 675 ч. 53%-ной II, переводят в р-р, имеющий вязкость 120 пуаз при 15°, путем добавления 675 ч. 65%-ной I и 4 ч. мочевины и перемешивания при 20°. Р-р фильтруют, охлаждают до 2° и при этой т-ре он может сохраняться без изменения > 10 дней. 60 ч. такого же р-ра выдерживают 80 час. при 30°, при этом I почти полностью переходит в III. Оба р-ра смешивают и полученный после смешения р-р, содержащий 96,5 ч. I и 3,5 ч. III и имеющий вязкость при 15° 138 пуаз, фильтруют, дегазируют, охлаждают до 2—6° и выпраждают в 30%-ной водн. р-р II. Полученное волокно промывают холодной и горячей водой, высушивают при 100—130°, вытягивают при 160° и подвергают усадке путем выдерживания при 160° в течение 0,5 мин. в ненапрянутом состоянии. Волокно имеет следующие свойства (значения, указанные в скобках, относятся к волокну, не подвергнутому усадке): прочность на разрыв 3,6 (5,7) г/дене, прочность с узелком 3,4 (0,4) г/дене, удлинение 20 (14)%; влагопоглощение 5,4%; содержание N 25,7%. Волокно, полученное в таких же условиях, но без добавки III, имеет следующие свойства, соответственно: 4,5 (5,5); 0,7 (0,5); 21 (14); 1,7; 25,7. Волокно, полученное таким же методом, но не из смесей, а из сополимеров акрилонитрила с акриламидом, не имеет повышенной прочности с узелком. Р. Муромова

79838 П. Растворы полимеров акрилонитрилов в 1,5-диметилпирролидоне-2. Хэм (Solutions of acrylonitrile polymers in 1,5-dimethylpyrrolidone-2. Ham George E.) [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2756218, 24.07.56

Способ получения прядильных р-ров полиакрилонитрила и его сополимеров, содержащих $\geq 85\%$ акрилонитрила (I), отличающийся тем, что р-рителем служит 1,5-диметилпирролидон-2 (II). II особенно пригоден для получения р-ров смесей полимеров и сополимеров I с такими сополимерами I, которые содержат 30—90% какого-либо винилового мономера, придающего сродство к красителям (винил- и алкилвинилпиридины, -хинолины, -пиразины, -оксазолы,

-имидозолы и др., а также аллил- и метилдириноводные этих соединений). Общее содержание акрилонитрила в смеси полимеров должно быть $\geq 75\%$. Для прядения, которое может осуществляться по сухому и мокрому способам, применяются р-ры с конц-ией 7—25%; растворение производится при 98°. Напр., смесь, состоящая из 1 г полиакрилонитрила и 6 г II, нагревается до 94° в течение 33 мин. Образуется устойчивый при охлаждении р-р, который придется в водн. ванну. Или смесь из 110 г сополимера I, состоящего из 94% I и 6% винилацетата, и 15 г сополимера 50% I и 50% 2-метил-5-винилпиридина, растворится в 875 г II при 98°. Р-р охлаждается до 60° и придется в водн. ванну с т-рой 60°. Р. Муромова

79839 П. Регенерация и повторное использование щелочи, применяемой при производстве поливинилового спирта. Томонари Цукumo, Осуга Тэцуро, Мацумото Сэити, Ходзо Масару [Курасики райён кабусики кайся]. Японск. пат. 1343, 25.2.56

100 ч. метанольного р-ра, содержащего 15% поливинилацетата, омыляют при 30° 5 ч. метанольного р-ра, содержащего 12% CH_3ONa ; поливиниловый спирт отфильтровывают, фильтрат с 10—15 ч. воды перегоняют, улавливая метилацетат и CH_3OH , остаток концентрируют для кристаллизации половини CH_3COONa ; фильтрат концентрируют и очищают диализом. Кристаллич. CH_3COONa растворяют в этом диализованном р-ре и фильтруют с углем; получают 26—30%-ный водн. р-р CH_3COONa (I). При электролизе I с диафрагмой постоянным током 10 а/дм² при 70° 50—55% I разлагается; анодный р-р, содержащий 10—15% $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$, экстрагируют этилацетатом; оставшийся водн. р-р CH_3COONa возвращают на электролиз. Отложения на аноде, содержащие 1% амальгамы Na, подают в верхнюю часть разлагателя амальгамы; нижнюю часть вводят при 50° CH_3OH по принципу противотока; получают метанольный р-р, содержащий 15% CH_3ONa , который возвращают на омыление при 90%-ной регенерации щелочи. Потребление щелочи составляло 0,01 моля на 1 моль поливинилового спирта. Э. Тукачинская

79840 П. Процесс приготовления вискозного раствора. Джастис (Process for preparing a viscose solution. Justice John L.) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2753338, 3.07.56

Для улучшения свойств вискозы и получения из нее изделий с повышенной прочностью и устойчивостью к воде щел. целлюлозу (I) после предсоревания обрабатывают дивинилсульфоном (II), после чего ксантатенируют и обрабатывают обычным путем. Преимущество этого метода перед предложенным пат. 2524399, где II обрабатывают уже готовые изделия, состоит в том, что при обработке I р-ция легко контролируется, протекает более глубоко и равномерно и продукт получается с лучшими свойствами. Дробавочный процесс обработки I с помощью II перед ксантатенированием может проводиться при любой т-ре (лучше 16—20°). Для равномерного распределения II в I применяется р-ритель, не реагирующий с I и II. Рекомендуются тетрагидрофуран, эфир, бензол, хлороформ и диоксан. После того, как II прореагирует с I, р-ритель удаляется. Время р-ции зависит от условий и составляет обычно 30—90 мин. Содержащаяся в I щелочь устраняет необходимость катализатора. Допустимое кол-во II 0,05—0,5% от веса I. Большие кол-ва вызывают нерастворимость ксантогената целлюлозы в щел. р-ре. З. Кринская

79841 П. Способ крашения искусственных белковых волокон. Вронский, Мышковский, Лэзовский (Sposób barwienia sztucznych włókien białkowych. Wronski Włodzimierz, Myszkowski

owski Tadeusz, Łazowski Zbigniew) [Łódzkie Zakłady Włókien Sztucznych]. Польск. пат. 37578, 1.02.56

К нейтрализованному р-ру прямого красителя, в частности, содержащего две аминогруппы, находящиеся в мета-положении друг к другу, добавляется порошкообразный белок; реакционная масса действием целоч. переводится в р-р, подвергающийся прядению обычным способом. Пример. В аппарате растворяют в 850 л воды 3 кг черного формалинового GM, к полученному р-ру добавляют для нейтр-ции 300 г NaOH, а затем после фильтрования 100 кг порошкообразного казеина. Последующие операции — приготовление прядильного р-ра и прядение — обычные. И. Фодиман

79842 П. Пластифицированный бензилдекстран и получающийся из него нить. Бишоп (Plasticized benzyl dextran and filament formed therefrom. Bishop Alfred E.) [The Commonwealth Engineering Co. of Ohio]. Пат. США 2789915, 23.04.57

Патентуется новый пластик. материал, пригодный для формирования волокон, состоящий из хорошо смешанных бензилового эфира декстрана 100 ч., адипиновой к-ты 0,5 ч., дибутилфталата 25,0 ч. и двусоснового стеарата свинца 2,5 ч. Напр., 100 ч. бензилового эфира декстрана известным способом пластифицируют на вальцах совместно с 0,5 ч. адипиновой к-ты, 25 ч. дибутилфталата и 2,5 ч. двусоснового стеарата Ph. В ином случае на 100 ч. бензилового эфира берут 1,0 ч. касторового масла, 20 ч. диалкилфталата и 1,5 ч. стеарата Al. Пластифицированная масса, полученная по одному из этих рецептов, продавливается через фильеры при давл. 5,66 атм и т-ре 100—140°. При этом получается волокно диам. 0,125 мм, которое охлаждается. Даны 2 технологич. схемы получения волокна. Н. Баканов

79843 П. Способ улучшения свойств синтетических волокон. Штадлер (Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von vollsynthetischen Fasern. Stadler Josef) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 955629, 03.01.57

Патентуется способ улучшения свойств полиамидного и полиуретанового штапель, пропитанного синтетич. дубителями, содержащими сульфогруппы дополнительной обработкой солями Cr, Zr или Al. Пропитка дубителями улучшает переработку штапеля, но они вступают во взаимодействие с металлич. частями машин (железными, медными, латунными) и образуют окрашенные соединения, загрязняющие волокно. Обработка солями Cr, Zr, Al устраняет этот недостаток. Напр., 100 кг штапельного волокна 1,5 денье из поликапроамида обрабатывают в ванне, содержащей 20 г/л синтетич. дубителя из диоксифенилсульфона, Na₂SO₄ и CH₂O (модуль ванны 1:100), при pH 3 в течение 20 мин., при т-ре 90°. Затем штапель промывают водой и обрабатывают в другой ванне, содержащей 50 г/л основного сульфита Cr (хромовое основание с содержанием 15—20% Cr₂O₃) 30 мин, при т-ре 40—50°. После этого штапель прополаскивают водой и высушивают. Обработанное волокно устойчиво к солям Fe и более стойко к свету. С. Савина

79844 П. Улучшение качества гидратцеллюлозных волокон. Ясава, Сато Хакода, Аракава, Осава, Мацуока, Хонда [Канэгафуги босэки кабусики кайса]. Японск. пат. 1995, 24.03.55

Термообработка при 140—200° и выше в конц. р-рах NaCl или в очень влажной атмосфере (60% или выше) под давлением понижает набухание в воде и пластичность волокон из гидратцеллюлозы (напр., канатов и шнурового корда). Э. Тукачинская

См. также: Полиолефины 79548. Полипропилен 79557. Структура карбоцепных полимеров 80032. Поли-

акрилонитрил 79622. Поликапроамид 79581. Полиамиды 80125. Полиамиды из диаминокислот 79630. Целлюлоза 79856. Стабилизаторы поливинилхлорида 79585. Токсикогич. св-ва диметилформамида 78103. Облагораживание синтетич. волокон 79937. Обработка полиакрилонитрильных волокон этилендиамином 80004. Сродство искусств. волокон к синтетич. каучуку 79727. Применение полиэфира — лавсана 79576

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор А. П. Хованская

79845. Влияние выдерживания древесины на процесс производства целлюлозы. Осуми (Osumi Y.), Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1957, 11, № 12, 711—715 (японск.; рез. англ.)

Для выяснения влияния выдерживания древесины (Д) *Pinus densiflora* на выход и прочность целлюлозы (Ц) и возникновение смоляных затруднений (СЗ) были исследованы кол-ва смол, отлагающихся на сетке, их хим. характеристики (кислотное число, число омыления, йодное число и т. д.) и состав экстрагированной эфиром смолы и смоляных пятен на листах целлюлозы. Показано, что Д, срубленная весной, вызывает мало СЗ, если варка Д происходит вскоре после ее рубки. СЗ достигают максимума после выдержки Д 2—3 месяца и уменьшаются при выдержке 8 месяцев и больше; Д, срубленная осенью также вызывает мало СЗ при ее переработке вскоре после рубки; СЗ достигают максимума через 2—3 месяца выдержки Д и затем они уменьшаются до следов при 12-месячной выдержке. Выход Ц и ее прочность практически не зависят от выдержки Д. При выдержке, превышающей 12 месяцев, выход и прочность Ц показывают тенденцию к некоторому уменьшению.

Резюме автора

79846. Возможности увеличения использования твердых пород древесины с усовершенствованием техники производства целлюлозы. Белвин (Opportunities for increased use of hardwoods through improved pulping techniques and processes. Belvin William L.), Forest Prod. J., 1957, 7, № 11, 424—426 (англ.)

Приведены данные о необходимости использования твердых пород древесины в целлюлозной промышленности США и существующих способах переработки: нейтр. моносльфитный способ, получение хим. древесной массы; щел. обработка древесины с выходом до 94% массы, пригодной для выработки газетной бумаги. Для расширения сырьевой базы целлюлозной промышленности рекомендуется разведение бамбука.

Е. Гурвич
79847. Химический состав и свойства волокна *Tamarix articulata* из Негева. Левин, Рейбенбах (The chemical composition and fibre properties of the *Tamarix articulata* from the Negev. Lewin Menachem, Reibenbach Arie), Bull. Res. Council Israel, 1957, A6, № 3—4, 256—270 (англ.)

Исследован хим. состав, размеры волокон и проведены опытные варки древесины (Д) *Tamarix articulata* с 4 различными плантациями Негева. Содержание золы 7,8—9,8%; в-в, экстрагируемых эфиром и спиртом бензолом 1,0—1,33% и 1,32—4,04% соответственно, растворимость в горячей воде 14—18,3%, растворимость в 1%-ном NaOH 24,5—30,2%, содержание лигнина 19—21,4%, OCH₃ в лигнине 16,05—17,5%, OCH₃ в Д 4,8—5,5%, холоцеллюлозы 72,2—78,3%, α-целлюлозы (с поправкой на золу и пентозаны) 33,8—37,8%, пентозанов в Д 16,3—19,1%, в холоцеллюлозе 22,1—24,8%, в α-целлюлозе 13—16%, N 0,37—1,08%, уронового ан-

гидрида 2,9—3,9%. Длина волокон *T. articulata* 9-летнего возраста 0,21—0,81 мм (среднее 0,52 мм), ширина волокон 9—20-летнего возраста 4,4—24,4 м (среднее 12,7 м). При сульфатной варке *D. T. articulata* с 18% Na_2O при сульфидности 20% 4 часа при 160° получен выход 45% сортированной целлюлозы с KMnO_4 -числом 24; при размоле от 15 до 50 мин. садкость 420—150 мл, прочность на продавливание 6,5—25 кг, разрывная длина 800—3250 м, прочность на разрыв 29—42 Г, при размоле 35—50 мин. число перегибов (при натяжении 1 кг) 2—81. Приведено сопоставление с другой *D.* Высокий уд. вес *T. articulata* требует большого расхода энергии при измельчении.

Ю. Вендельштейн

79848. О длине трахеид некоторых наиболее важных китайских пород древесины. Чжен Цзи-Лин (On the lengths of trachery elements of some of the more important Chinese woods. Chen Chi Ling), *Tappi*, 1957, 40, № 1, 5—7 (англ.)

Исследована длина трахеид 34 наиболее важных хвойных древесных пород Китая, а также волокон и сосудов лиственных пород древесины. У большинства хвойных пород средняя длина трахеид 3—4,5 мм, наиболее длинные трахеиды у *Ginkgo biloba* (~5,8 мм). Средняя длина волокон лиственных пород не превышает 2,2 мм, большей частью лежит в пределах 0,9—1,6 мм; длина сосудов 0,8 мм.

С. Иванов

79849. Производство бумаги из лиственных пород. Дрейфус (La fabrication du papier avec des bois feuillus. Dreyfus Paul), *Rev. internat. bois*, 1958, 25, № 238, 61—62 (франц.)

Отмечая импорт во Францию целлюлозы и древесины на сумму 40—45 млрд. франков в 1956 г. и ссылаясь на опыт Италии, применяющей лиственные породы для произ-ва целлюлозы и бумаги, автор указывает на полную возможность для Франции использовать лиственную древесину для целлюлозной пром-сти. Отмечены также возможности использования для произ-ва целлюлозы конопли и соломы.

Ю. Вендельштейн

79850. Запасы древесины для производства целлюлозы (в США). Бромли (Pulpwood supplies — current and future. Bromley W. S.), *Paper Trade J.*, 1957, 141, № 2, 40—43 (англ.)

Приведены данные о потреблении древесины целлюлозной пром-стью США в 1945—1955 гг. и перспективы потребления к 1975 г.

Ю. Ч.

79851. Теоретическое рассмотрение систем сортирования древесной массы. Клемм (Theoretical considerations relating to groundwood screening systems. Klemm K. H.), *Paper Trade J.*, 1958, 142, № 5, 28—31 (англ.)

Рассмотрены типичные схемы сортирования древесной массы, применяемые на европейских и американских бумажных предприятиях.

С. Иванов

79852. Производство химической древесной массы с добавлением химических реагентов в процессе дефибрирования. Брехт, Вейсс (Chemisches Schleifen durch Chemikalienzugabe zum Schleifprozeß. Brecht Walter, Weiß Hermann), *Das Papier*, 1957, 11, № 5—6, 82—89 (нем.; рез. франц., англ.)

Добавление 5% от веса сухой древесины Na_2CO_3 (I) или Na_2SO_4 (II) или NaHSO_3 (III), или 1% дитионита Na (IV) какого-либо влияния на качество древесной массы (ДМ) не оказывало, независимо от т-ры дефибрирования. Более темную ДМ получали при добавках I, наиболее высокой белизны ДМ достигали при IV или III. Добавки III — до 55% при более высоких т-рах дефибрирования увеличивают белизну и разрывную длину ДМ. Добавки I, снижая белизну и механическую прочность ДМ, повышают производительность, уменьшая уд. расход энергии на дефибрирование. Отмечено,

что при переходе от средних к высоким т-рам дефибрирования, при добавлении и без добавления хим. в-в белизна еловой ДМ понижается, чего не наблюдается в аналогичных условиях для тополевой ДМ.

М. Беленкин

79853. Поведение глюкозы в условиях сульфитной варки в присутствии ацетальдегида. Сапожников С. А., Москалева А. Г., Сб. тр. Всес. ин-та гидролиз. и сульфитно-спирт. пром-сти, 1958, 6, 157—159, 167 (рез. англ.)

В лабор. опытах исследована р-ция взаимодействия сахаробисульфитных соединений с ацетальдегидом (I) в условиях, моделирующих сульфитную варку. Показано, что при сульфитной варке в присутствии I расход глюкозы имеет минимум при отношении эквивалентных количеств I и основания, равном 1:1. Положение минимума не зависит от т-ры варки и природы основания.

Ю. Чельцова

79854. Влияние набухания сульфитной целлюлозы на степень измельчения и прочность при обработке массы в непрерывно действующих установках. Вульч, Вейсман (Einfluß der Quellung von Sulfitzellstoffen auf Mahlgrad- und Festigkeitsentwicklung in kontinuierlich arbeitenden Stoffaufbereitungsanlagen. Wultsch Ferdinand, Weissmann Ludwig), *Das Papier*, 1958, 12, № 9—10, 204, 205—208, 209—210 (нем.; рез. англ., франц.)

Четыре образца отбеленной и неотбеленной целлюлозы (Ц) мягкой и жесткой варки исследованы на влияние набухания на степень размола и прочность Ц. Ц имела большую прочность, если ее подвергали размолу после предварительного набухания, по сравнению с неподвергавшейся набуханию. Для повышения прочности рекомендуется перед размолом хранить Ц в чанах, емкость которых обеспечивает возможность 4-час. набухания, при котором прочность Ц увеличивается на ~15% при одинаковой степени измельчения Ц и потреблении мощности при размоле. Равные степени прочности могли быть получены при более низкой степени размола Ц.

Ю. Чельцова

79855. Магnezинально-бисульфитный процесс — новый метод варки целлюлозы. Томлинсон, Томлинсон II, Брайс, Так (The magnefite process — a new pulping method. Tomlinson G. H., Tomlinson G. H. II, Bryce J. R. G., Tuck N. G. M.), *Pulp and Paper Mag. Canada*, 1958, 59, № C, 247—252, *Paper Trade J.*, 1958, 142, № 7, 24 (англ.)

Описан метод и приведены эксперим. данные о варке древесной целлюлозы (Ц) с бисульфитом Mg (I), пригодной для варки хвойных и лиственных пород, для получения хим. и полухим. целлюлоз (Ц), так как варочная к-та не содержит избытка свободной SO_2 , имеет высокое содержание связанной SO_2 , pH варочной к-ты 3,5—5,0. Высокое содержание основания увеличивает скорость варки, при варке не происходит конденсации лигнина (Л) с фенолами, Л нормально сульфатируется и растворяется даже при быстром повышении т-ры до конечной. Длительность варки при периодическом процессе 2—3 часа при 166°, при непрерывном 30 мин. при 180°. Загрязнение щепы корой не приводит к такой сорности Ц, как при обычной сульфитной варке. Варочная к-та устойчива, ее можно нагревать при атмосферном давлении до 90° без значительной потери SO_2 , сдучные газы свободны от SO_2 и могут быть использованы для промывки Ц. При варке с I снижается загрязнение водоемов и воздуха, упрощается регенерация щелоков, так как при сжигании вся S превращается в SO_2 ; MgO регенерируется полностью, потери от образования аэрозолей MgO отсутствуют. Сравнительно с нейтрально-сульфитным процессом при магнезиально-бисульфитной варке получается более высокий выход Ц с меньшей жесткостью и большей белизной, при

несколько большем содержании лигнина. Пентозанов в Ц при варке с I содержится меньше, чем в Ц, при нейтрально-сульфитном процессе, при одинаковом выходе. При увеличении конц-ии варочной к-ты от 1,3 до 2,6%, связанной SO_2 от 5,3 до 11% от веса еловой древесины, при выходе Ц ~50% — ускоряется сульфирование и растворение И, снижается жесткость Ц, увеличиваются ее выход и белизна (от 55 до 73,4%). Увеличение конц-ии связанной SO_2 позволяет уменьшать модуль при варке и сокращать расход пара. Магнезиально-бисульфитную варку применяют в промышленном масштабе. Фирма Brown Co. получает данным методом 500 000 т Ц в год. Три новых предприятия предпочли магнезиально-бисульфитный процесс сульфитовому.

А. Закощичев
79856. Направление в развитии производства целлюлозы для искусственного волокна. Суревич, Рутковский (Kierunki rozwojowe produkcji mas celulozowych włókienniczych. Surewicz W., Rutkowski J.), Przegl. papiern., 1958, 14, № 3, 83—91 (польск.; рез. русск., англ.)

Обзор. Библ. 45 назв.

М. С.
79857. Исследование сульфитной варки с предварительным пропитыванием варочным щелоком и раствором едкого натра. Морэ, Фудзин, Оно (Mori Kenji, Fujii Shuntarow, Ono Yasuo), Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1958, 12, № 3, 179—183 (японск.; рез. англ.)

Исследовано влияние предварительной пропитки щепы (Щ) варочным щелоком и р-ром NaOH (I) под давлением. После пропитки сосновой щепы р-ром Сабисульфита варку проводили под давл. 15 кг/см^2 1 час или при употреблении р-ра сернистой к-ты после пропитывания щепы 2%, 3% и 5%-ным р-ром I при указанных давлении и продолжительности. Показано, что при быстрой варке с предварительным пропитыванием выход целлюлозы (Ц) повышается, а кол-во неперевара уменьшается. Отмечено также, что Ц, полученная при варке Щ с предварительной пропиткой варочным щелоком или р-ром I под давлением, имеет повышенную реакционную способность при ксантогенировании. Содержание смолы в неотбеленной Ц при предварительном пропитывании Щ р-ром I под давлением понижено.

Из резюме авторов
79858. Соотношение между качеством целлюлозы и концентрацией щелочи. Кристьянсен, Легг (The relationship between pulp quality and alkali concentration. Christiansen C. B., Legg G. W.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1958, 59, № C, 149—156 (англ.)

Изложены результаты сульфатной варки со ступенчатым инжектированием варочного р-ра в котел. Параллельно проводили варки со щепой (Щ), предварительно обработанной паром или пропитанной по методу Va-Purge (VP) (при переменном вакууме и давлении) водой или отработанным черным щелоком. Установлено, что метод инжекционных варок применим при условии быстрой и полной пропитки Щ р-ром без его избытка. Наилучшие результаты получены по методу VP с пропиткой Щ черным щелоком. При применении предварительной пропитки Щ при инжекционных варках прочность целлюлозы (Ц) увеличивается на 5%, вязкость на 20—40%, расход щелочи снижается на 10%. Оптимальная конц-ия щелочи 15 г/л. Инжекционный способ оправдывает себя только в случаях, когда сульфидность Щ не соответствует оптимальной и затруднена быстрая пропитка Щ в начале варки. Применение пропитки Щ перед варкой по методу VP обеспечивает тот же эффект, что и инжекционная варка (исключая снижение расхода щелочи примерно на 10%). При варке со щелоком при сульфидности 33,3% применение инжекционного метода

излишне, так как Na_2S защищает Ц от повреждения. Применение метода VP способствует улучшению качества Ц при обычных сульфатных варках.

А. З.
79859. Современные усовершенствования в методах борьбы с распространением дурнопахнущих газов (вокруг сульфатцеллюлозных заводов). Меррей (Recent advances in odor control. Murray F. E.), Canad. Pulp and Paper Ind., 1957, 10, № 12, 56—57 (англ.)

Краткая популярная статья.
Е. Гурвич
79860. Некоторые из наиболее современных химических средств, применяемых в производстве древесной целлюлозы. Часть II. Смачивающие вещества при варке. Часть III. Варка с сульфитом аммония. Часть IV. Варка с HNO_3 . Бизли (Some of the more recent uses of chemicals in the manufacture of wood pulp. Part II. Digester wetting agents. Part III. Pulping with ammonia base acid. Part IV — nitric acid pulping. Beazley Warren), Paper Ind., 1957, 39, № 5, 402; № 6, 492; № 7, 590 (англ.)

II. При сульфитном способе варки жидкость проникает в древесину (Д) только по каналам, проводящим растительные соки. Применение смачивающих в-в (СВ), понижающих поверхностное натяжение, ускоряет диффузию и сокращает длительность варки, повышает выходы и однородность и понижает степень деградации целлюлозы. Применяемые СВ должны быть растворимы в варочной жидкости, устойчивы при 147° и рН 1,8 и достаточно дешевы. Указанным условиям отвечают Na-соли алкиларилсульфонатов.

III. К положительным сторонам варки Д с $(NH_4)_2SO_3$ относятся быстрое проникновение варочной жидкости в Д, преимущества при использовании лиственной Д, более низкий расход пара, более совершенный контроль, меньшая коррозия аппаратуры, меньшее кол-во отходов и меньший расход отбеливающих в-в, лучшая сохранность поглотительных башен, меньшее загрязнение отходами и сокращение расходов на труд. Недостатками являются более высокая стоимость реактива, необходимость замены медных, бронзовых и латунных частей нержавеющей сталью и футеровки варочных котлов более плотным кирпичом, скрепленным фурфурольной смолкой.

IV. Варка Д с HNO_3 (I) обладает рядом больших преимуществ и не требует применения нагревания и давления. Незначительное применение этого способа в промышленности объясняется отсутствием катализатора, сокращающего расход I источника дешевой I и способа более полной регенерации I. Часть I см. РЖХим, 1958, 41809.

Ю. Вендельштейн
79861. Новая система непрерывной отбелки. Данкан (A new continuous bleach liquor system. Duncan E. Paul), Pulp and Paper, 1956, 30, № 2, 124, 126 (англ.)

79862. О применении щелочных растворов комплекса Fe-винная кислота-Na в химии целлюлозы. Яйме, Бергман (Über alkalische Eisen-Weinsäure-Natrium-Komplexlösungen (EWNN) und ihre Anwendung in der Cellulosechemie. Jaime Georg, Bergmann Werner), Das Papier, 1958, 12, № 9—10, 187—188, 189—196 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведены детальные исследования щел. р-ров комплекса Fe — винная к-та — Na как р-рителя целлюлозы и методы приготовления указанных р-ров, содержащих Na-соль железовинной к-ты $[(C_4H_5O_6)_2Fe]Na_2$ (I). Из щел. р-ров в I целлюлоза осаждается глицерином, что может быть использовано как метод фракционирования целлюлозы. Р-ры целлюлозы в I устойчивы к O_2 ; они пригодны для исследования степени полимеризации (СП), в частности один из описанных методов применим к целлюлозам с очень высокой СП.

Ю. Чельцова

79863. Оптические наблюдения при растворении и осаждении целлюлозы. Часть II. Дольмеч (Optische Beobachtungen beim Lösen und Fällen der Cellulose. Teil II. Dolmetsch Hans), Das Papier, 1957, 11, 7—8, 145—152 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведены снимки под электронным микроскопом (ЭМ) целлюлозы (Ц), осажденной из разб. р-ров хлопкового пуха, Ц бука в Су-амм. р-ре, в щел. р-ре комплекса Fe-винная к-та и из р-ров нитроцеллюлозы в ацетоне и смеси последнего со спиртом. Пучки микрофибрилл осажденной Ц в набухшем состоянии вытягиваются при одновременном их утончении (что объясняет картину под ЭМ высушенной высокополимерной нитроцеллюлозы). При увеличивающейся деградации происходит дефибрирование и распад участков с низкой плотностью («рыхлых зон»); более устойчивые части фибрилл остаются главным образом в виде эллиптических узлов. Дальнейшие подробности структуры наблюдаются в регенератах Ц из ее сильноразб. р-ров. Приведенные структуры имеют много общего со структурами других макромолекулярных в-в, напр. коллагена, β-кератина, фибрина природного шелка, фибрина крови и т. п. Часть I см. РЖХим, 1958, 56076.

Ю. Вендельштейн

79864. Реакционная способность целлюлозы в отношении ацетилирования. Дайер, Вильямс (Reactivity of cellulose toward acetylation. Dyer Elizabeth, Williams Harry D.), Tappi, 1957, 40, № 1, 14—20 (англ.)

Новый метод оценки реакционной способности (РС) целлюлозы (Ц) к ацетилированию основан на определении теплового эффекта р-ции ацетилирования, проводимой с большой скоростью в присутствии катализатора — HClO_4 . При подготовке к определению РС образцов Ц замачивают (15 мин.) в воде (для устранения влияния обработок, которым Ц подвергалась ранее), воду вытесняют двукратным замачиванием в лед. CH_3COOH (I), после чего к 40 г Ц и 120 г I за 25 час. до определения прибавляют 40 мл уксусного ангидрида (II) для связывания следов воды в образце Ц. Для определения РС образец быстро заливают ацетилирующей смесью и, точным термометром, при размешивании, определяют повышение т-ры в течение 5 мин. — для различных Ц оно изменяется от 5 до 17°. Ацетилирующая смесь содержит 400 мл дихлордиэтилового эфира, 120 мл II, 180 мл I (вместе с I, вносимой с образцом) и 2,84 г 70—72%-ной HClO_4 . Повышение т-ры зависит от достигаемой степени этерификации (СЭ): $\text{СЭ} = -0,549 + 0,204 \Delta t$. РС хлопковой Ц оказалась более низкой, чем древесной Ц, на что ранее указывали другие исследователи. Установлена зависимость между гигроскопичностью исходных Ц и их реакционной способностью к ацетилированию. Определение РС у Ц, у которых первичная ОН-группа окислялась двуокисью азота, и образцов тритилированных показало, что первичная ОН-группа Ц является более реакционноспособной. Окислительные обработки при получении Ц могут снижать РС готовой Ц. Вода и полярные жидкости, напр., диметилформамид и формамид, могут оказывать активирующее влияние на процесс, что авторы объясняют происходящим разрывом водородных связей. При нагревании Ц с неполярными жидкостями, напр. с нормальным октиловым спиртом и n-дециловым спиртом, также происходит разрыв двойных связей, но с уменьшением РС при одновременном резком изменении структуры Ц, снижении степени полимеризации и способности к адсорбции воды.

А. Закощиянов

79865. Соотношение молекулярного веса и вязкости ацетата целлюлозы. Мур, Тидсуэлл (Viscosity — molecular weight relationships for cellulose ace-

tate. Moore W. R., Tidswell B. M.), J. Appl. Chem., 1958, 8, № 4, 232—237 (англ.)

Технический ацетат целлюлозы (АЦ) (с содержанием 53,7% CH_3COOH) фракционировали ступенчатым прибавлением гексана к 1%-ному р-ру АЦ в смеси ацетона (I) и спирта (5:3 по объему). Повторным фракционированием выделено 6 фракций, которые очищали растворением в I и выливанием в воду. В высушенных при 90—100° образцах фракций определены осмотически средний мол. вес. при 25° в р-ре в I конц-ий 0,25—1,0 г/100 мл р-ра в осмометре с денитрованными коллоидными мембранами. Определена вязкость всех 6 фракций в р-рах (конц-ий 0,05—0,4 г/100 мл при 25°) в капиллярном вискозиметре такого размера, при котором скорости сдвига не превышают 2000 сек⁻¹. В качестве р-рителей применены I, метилацетат (II), пиридин (III), CH_3COOH и анилин (IV). Мол. вес. фракций 10 4000, 99 000, 63 000, 58 000, 46 000 и 34 000. Приведена таблица характеристик. вязкостей (XB) ($\text{XB} = KMa$, где K и a — константы для данного полимера, р-рителя и т-ры; a характеризует протяженность цепи полимера в р-ре) для всех фракций в I, II, III, CH_3COOH и IV; приведены значения K и a для указанных р-рителей. Зависимость между логарифмом XB и мол. весом — линейная, хотя в отдельных случаях наблюдается рассеивание и искривление при высоких мол. весах. Соотношение между значениями K и a растворяющей способностью р-рителя не вполне четкое. Значения a для основных р-рителей находятся в соответствии с их способностью разрывать внутримолекулярные связи полимеров.

Ю. Вендельштейн

79866. Распределение замещающих групп в частично метилированных целлюлозах. Часть 2. Метилцеллюлоза, приготовленная из меднощелочной целлюлозы. Крун, Линдберг, Рус (The distribution of substituents in partially methylated celluloses. Part 2. Methyl celluloses prepared from sodium cupricellulose. Croon Ingemar, Lindberg Bengt, Ros Arne), Svensk papperstidn., 1958, 61, № 2, 35—37 (англ.; рез. шведск., нем.)

Исследовано распределение замещающих групп в трех метилцеллюлозах, приготовленных метилированием меднощелочной целлюлозы диметилсульфатом. В начале р-ции замещение происходит главным образом у C_2 и C_3 . Замещение у C_6 происходит в меньшей степени, метоксильные группы у C_6 были обнаружены и в образцах с низкой степенью замещения. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 52321.

Д. Кантер

79867. Характеристическая вязкость нитрата целлюлозы и ее соотношение со степенью нитрации и степенью полимеризации. Окава (Okawa Teizo), Сэнгэн гаккайси J. Soc. Text and Cellulose Ind. Japan, 1957, 13, № 5, 305—309 (японск.; рез. англ.) В р-рах в ацетоне нескольких образцов нитратов целлюлозы (Ц) была определена осмотич. методом характеристическая вязкость (XB) по отношению к степени нитрации (СН) и степени полимеризации (СП). Показано, что $[\eta] = K \cdot Pa$ при СП в пределах 90—3000. $K = 1,95 \times 10^{-3}$, $a = 0,91$ при $N\% = \sim 13,8\%$, 20°, при конц-ий г/л. K является константой, независимой от СН, а изменяется в зависимости от СН. При $N > 11\%$ $a = 0,835 N^2 - 0,162 N + 1,553$; при $N > 12\%$ $a = 0,93 - 0,055 (14,14 - N)$; K в обоих случаях $= 1,95 \times 10^{-3}$. Влияние СН на угол изгиба молекул нитрата Ц рассчитано по ф-ле вязкости Nukushina-Sakurada для слегка скрученных линейных молекул. Синус угла изгиба изменяется в зависимости от СН так же, как и a.

Резюме автора

79868. О нитровании целлюлозы в присутствии фосфорной кислоты. Ватанабэ (Watanabe Sada-yoshi), Koré kagaku dzasshi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1958, 61, № 2, 244—249 (японск.)

79869. О сжигании в жидкой фазе отработанных щелоков целлюлозного производства. Седерквист (Some remarks on wet combustion of cellulosic waste liquors. Cederquist K. N.), Svensk papperstidn., 1958, 61, № 2, 38—41 (англ.; рез. шведск., нем.)

При сжигании в жидкой фазе отработанных щелоков уксусная к-та не окисляется полностью и уходит в паровую фазу с газами сжигания. Применение Cu-Mn-хромита в качестве катализатора понижает т-ру окисления и уксусная к-та полностью окисляется до CO_2 и H_2O при соприкосновении с молекулярным O_2 над слоем упомянутого катализатора при т-ре $\sim 300^\circ$. Д. Кантер

79870. Прямое сульфитирование при регенерации варочных щелоков в нейтрально-сульфитном процессе. Уитни, Хан, Дейвис (Direct sulphitation in a neutral sulphite recovery process. Whitney Roy P., Han S. T., Davis J. L.), Tappi, 1957, 40, № 7, 587—594 (англ.)

При прямом сульфитировании газообразным SO_2 р-ра Na_2S и Na_2CO_3 , полученного при сжигании варочных щелоков от нейтрально-сульфитной варки целлюлозы, могут образоваться NaSH и гипосульфит, являющиеся нежелательными примесями в готовых р-рах для варки. Рекомендуются вести сульфитирование непрерывно или ступенчато при сокращении до минимума времени соприкосновения SO_2 с H_2S . Предложена схема непрерывно действующего колонного аппарата, состоящего по высоте из ряда самостоятельных работающих секций, в которых регенерируемый р-р протекает в поперечном к оси колонны направлении.

А. Закощиков

79871. Осветление белого щелока в гидроциклонах. Эррот (Efterklarning av vitlut med hydrocykloner. Ehrnrooth E.), Svensk papperstidn., 1958, 61, № 4, 91—95 (шведск.; рез. англ., нем.)

Проведены опыты по дополнительному осветлению белого щелока (Щ) после отстойников Дорра в гидроциклонах. Исследована зависимость эффекта разделения от кол-ва слива при давл. 1,8—2,8 атм. Хим. анализ и анализ размера частиц в очищ. Щ показал, что частицы кварца, FeS и угля в гидроциклоне не отделяются. При разделении размер частиц играет более важную роль, чем уд. вес. Возможно отделить до 50—70% взвешенных примесей, но эффект разделения в большой мере зависит от размера частиц, величина которых на разных з-дах бывает различна.

По резюме автора

79872. Превращение концентрированного отработанного сульфитного щелока в водонерастворимый гель. Аалтио, Рошир (Väkevöidyn sulfiittijäteliuoksen saattaminen veteenliukenemattomaan geelitalaan. Aaltio Erkki, Roscher R. H.), Paperi ja puu, 1957, 39, № 2, 29—32, 34 (финск.; рез. англ.)

Установлено, что упаренный, конц. отработанный сульфитный щелок (Щ) при обработке его бихроматом Na или K превращается в водонерастворимый гель; р-цию можно использовать для улучшения структуры почв. Исследовано влияние на образование геля содержания в Щ абсолютно сухих в-в, сахаров, кислотности Щ, кол-ва добавляемых хромовых солей. Скорость желатинизации может быть регулируется в широком диапазоне изменением различных факторов, оказывающих действие на эффект желатинизации Щ.

М. Белецкая

79873. Изготовление пластификатора из отходов целлюлозного производства. Ван Цзян-хуэй, Юй Бо-тао, Цзяньчжу, 1956, № 20, 16—17 (кит.)

79874. Реакция бихромата с лигносульфонатом и ее возможное применение при химическом цементовании. Уэстон, Кеннерли (The dichromate — lignosulphonate reaction and its potential use in che-

mical grouting. Weston Allette, Kennerley R. A.), N. Z. J. Sci., 1958, 1, № 1, 9—17 (англ.)

Лигносульфонат (ЛС)-Na, ЛС-Ca и ЛС-NH₄ (из отработанных сульфитных щелоков) в виде 50%-ного водн. р-ра смешивали с различными кол-вами р-ра $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (4,04 кг $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 4,5 л воды) и р-ра FeCl_3 (2,72 кг $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 4,5 л воды) при 21° с добавлением и без добавления воды и определяли время застывания массы. Лабор. испытания показали практич. пригодность ЛС-NH₄ и ЛС-Ca как цементующих в-в, но для проверки постоянства цементированных поверхностей и длительности сохранения ими прочности необходимы технич. испытания.

Ю. Вендельштейн

79875. Лигнин. Неразрешенная химическая проблема сырья. Остерот (Lignin. Ein ungelöstes chemisches Rohstoffproblem. Osteroth Dieter), Chem. Labor und Betrieb, 1958, 9, № 4, 149—155 (нем.)

Кратко описаны происхождение, современные представления о строении лигнина, технич. способы обработки древесины для получения целлюлозы и сахара и различные применения щел. лигнина и отработанных сульфитных и сульфатных щелоков. Автор указывает на незначительность использования громадных отходов лигнина и считает наиболее перспективным использование лигнина для получения искусств. смол с фенолом и CH_2O , так называемых лигнолитов.

Ю. Вендельштейн

79876. Программа научно-исследовательских работ Вашингтонского университета в области целлюлозно-бумажного производства. Феличетта, Мак-Карти (The pulp mills research program at the University of Washington. Felicetta Vincent F., McCarthy Joseph L.), Tappi, 1957, 40, № 11, 851—864 (англ.)

За период 1944—1957 гг. Вашингтонским университетом были проведены исследования для разрешения утилизации отходов целлюлозно-бумажного произ-ва: исследование компонентов сточных вод и отходящих газов и возможности их утилизации; разработка методов выделения серусодержащих компонентов из газов сульфатно-целлюлозных з-дов и из отработанных сульфитных щелоков (ОЩ); способы утилизации сахаров ОЩ переработкой в спирт и кормовые дрожжи, а также новые методы выделения из ОЩ сахаров как таковых. Центральное место в программе исследований занимает разработка способов выделения щел. и кисл. лигнина и его сульфонов и их использование (в виде таннидов, ионнообменных и поликонденсированных смол, клеев, эмульгаторов и т. д.). Ежегодное использование сульфонов лигнина > 450 000 т.

А. Соколова

79877. Постройка, изоляция и футеровка оборудования для целлюлозно-бумажной промышленности. Новак (Papiripari kádák építése, szigetelése, saválló bélelése. Novák Andras), Papir-és nyomdatéchn., 1956, 8, № 10, 311—316 (венг.; рез. русск., нем.)

Рассмотрены различные способы внутренней облицовки оборудования целлюлозных з-дов — футеровка цементная, кислото- и щелочустойчивая, кислотоустойчивая футеровка железобетонных резервуаров. Подробно описаны способы облицовки приемники для разгрузки варочного котла, отбельного ролла, массового ролла, резервуара для хранения моносulfита, отбельной башни, сцежи и др.

Из резюме автора

79878. О коловратных насосах Kitano для целлюлозы. Араки, Татэ, Китано (Araki S., Tate I., Kitano A.), Сипа гикёси, J. Japan Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1957, 11, № 6, 383—389, 406 (японск.; рез. англ.)

Модель насоса 2,5 дюйма была испытана на неотбе-

ленной сульфитной массе (М). Опытная установка включала винтовой питатель дискового рафинера таким образом, что густую массу нагнетали на насос. Насос работал при кон-ных сухих в-в в М от 3,08 до 10,48% при высоком давлении (при разгрузке). Выше указанной консистенции мотор питателя был бы перегружен, удовлетворительное функционирование опытной установки было ограничено конц-ией 10%. При большом числе об/мин в опытах было отмечено, что объемный и общий к. п. д. насоса повышается с увеличением консистенции массы. Указанные повышенные значения могут объяснить большую устойчивость против внутренней утечки. При сравнении кривых для 220 об/мин и 550 об/мин при одинаковой консистенции массы большее число об/мин соответствовало более низкой внутренней утечке. Отсюда можно сделать вывод, что производительность повышается с консистенцией массы при данном числе об/мин. Преимуществом данного насоса перед поршневыми насосами являются более спокойная работа и отсутствие чрезмерного напряжения в трубопроводах вследствие равномерной нагрузки. Преимуществом по сравнению с центробежными насосами является гибкость по отношению к нагрузке, удобство перестановки, высокий напор, создаваемый насосом, и почти единообразная производительность в широких пределах условий. Резюме авторов

79879. Перекачивание жидкостей без насоса. Вальтер (Pumping liquids without a pump. Walter Leo), Indian Pulp and Paper, 1957, 11, № 9, 408—410 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 36526.

М. Б.

79880. Отделение частиц жидкости от сульфитных дымовых газов. Шмид (Odčučování kapalinových částíček ze sulfidových odplynů. Schmid J.), Papír a celuloza, 1957, 12, № 7, 155—156 (чешск.)

Описан сепаратор (С) для очистки сульфитных газов (Г), выделяющихся при варке целлюлозы, состоящий из циклона и приемника для жидкости с периодически действующим выпускным клапаном; вместе с Г в циклон можно подавать воду для очистки Г от вредных в-в. Приведена ф-ла, связывающая скорость оседания частиц с радиусом циклона и окружной скоростью газовой струи. Уменьшение размеров циклона и повышение скорости струи Г возможно только до известного предела, за которым движение Г становится турбулентным. Сепаратор несложен по устройству и доступен для любого з-да. З. Бобыр

79881. Явления безваттной (кажущейся) мощности и пути улучшения коэффициента мощности электродвигателей в целлюлозно-бумажной промышленности. Постелнику (Fenomenele reactive și căile de îmbunătățire a factorului de putere în industria de celuloză și hirtie. Postelnicu D.), Celuloză și hirtie, 1956, 5, № 8, 200—208 (рум.; рез. русск., нем.)

79882. Оценка метода определения целлюлозы в сельскохозяйственных отходах с помощью моноэтаноламина. Нелсон, Леминг (Evaluation of monoethanolamine method of cellulose determination for agricultural residues. Nelson Gussie H., Leming Julia A.), Tappi, 1957, 40, № 10, 846—850 (англ.)

Описан способ и результаты определения целлюлозы с применением моноэтаноламина (I) в 57 видах с-х отходов (волокнистых, твердоволокнистых и неволокнистых материалов). Рассмотрены факторы, влияющие на точность: продолжительность нагревания с обратным холодильником, т-ра, условия отбели, кол-во I и др. Метод охарактеризован в сравнении с другими методами. Приведено описание лабор. установки.

А. Соколова

79883. Определение физических и механических качеств древесины сосны для целей бумажного производства. Мотте (Considérations sur les qualités physiques, mécaniques et papetières du pin sylvestre. Mottet A.), Bull. Inst. agron. et stat. rech. Gembloux, 1957, 25, № 3-4, 404—420 (франц.)

Исследовали отношение между свойствами древесины (Д) сосны — плотностью, сопротивлением сжатию и удару — и качествами выработанной из Д бумаги — сопротивлением растяжению, разрыву и продавлению. Отмечено увеличение сопротивления на разрыв бумаги с увеличением различных видов сопротивлений Д. Констатирована высокая корреляция между сопротивлением сжатию, изгибу и удару и плотностью во всех видах Д. Преимуществом определения плотности Д является быстрота определения и небольшое кол-во испытаний и материала, требующиеся для получения точных результатов. Испытание Д довольно точно указывает на возможность получения из нее крафт-целлюлозы определенного качества. Определение сопротивления сжатию Д менее, чем сопротивление на изгиб, отражает будущие качества бумаги, а сопротивление удару наименее отражает эти качества. А. Бабюнов

79884. Контроль изменений веса и влажности древесины при щелочной варке лиственных пород. Банфилл, Уйлер, Фергусон (Control for wood weight and moisture variation in the alkaline pulping of deciduous woods. Banfill H. M., Wheeler J. G., Ferguson J. M.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1958, 59, № C, 157—163 (англ.)

При варке древесины (Д) различных лиственных пород колебания в плотности и влажности Д вызывают резкие изменения в соотношениях веса варочной жидкости, веса пара и кол-ва щелочи к весу Д. Для увеличения выходов целлюлозы и улучшения ее качества применено непрерывное определение веса загружаемой в котел щепы (Щ) весами ленточного типа и непрерывное измерение влажности Щ по изменению диэлектрич. постоянной воздуха в камере, через которую проходит Щ. Приведены номограммы для быстрого определения веса загрузки в котел, с учетом влажности Щ и для расчета кол-ва варочной жидкости и активной щелочи. Эффективность контроля выражается в увеличении выходов целлюлозы, улучшении ее качества, снижении расхода тепла. Расход активной щелочи при варке тополя достигает 14%, для Д вяза, клена и березы 18%. А. Закощиков

79885. Определение карбонильных групп в модифицированной целлюлозе путем сравнения методов боргидридного и медного числа. Лидман-Саваз, Теандер (Determination of carbonyl groups in modified celluloses — a comparison of the borohydride and copper number methods. Lidman-Safwat Siv, Theander Olof), Svensk papperstidn., 1958, 61, № 2, 42—46 (англ.; рез. шведск., нем.)

В различных образцах модифицированной целлюлозы (Ц) исследована зависимость между Су-числом и содержанием карбонильных групп, определяемым боргидридным методом. Установлено, что эта зависимость линейная, но отношение Су-число : содержание карбонильных групп изменяется для различных типов Ц. Показано, что структура низкомолекулярных углеводородов влияет на поглощение меди и что доступность восстановлению боргидридом или действию реактива меди у различных типов модифицированной Ц не одинакова. Д. Кантер

79886. О вторичных явлениях флуоресценции белых сульфитной и сульфатной целлюлоз. Яйме, Бауэр (Über sekundäre Fluoreszenzerscheinungen an gebleichten Sulfite- und Sulfatzellstoffen. Jajme

Georg, Bauer Gerhard), Das Papier, 1957, 11, № 23—24, 536—539 (нем.; рез. англ., франц.)

Показано, что беленые сульфитные и сульфатные целлюлозы (Ц) не могут быть различимы по их флуоресценции (Ф) после окрашивания родамином 6GDN-extra, так как метод получения целлюлозы, содержание в ней лигнина и различия в способности к набуханию не оказывают влияния на Ф. Различия в Ф определяются только содержанием карбоксильных групп (КГ). Исследования Ф целлюлоз проводили после обработки их смесью 1 ч. 0,05% водн. р-ра род. аммина В экстра (I) и 3 ч. 0,05% р-ра тиюфлавина SFW (II). Сульфитная Ц показывает розовую Ф, сульфатная — голубую. Различия основаны на различной скорости диффундирования I в волокна обеих Ц. В сульфитной Ц гемичеселлюлозы, содержащие большую часть КГ, находятся у поверхности, вследствие чего I не может быстро проникать в глубь волокна, в сульфатной же КГ распределены по волокну равномерно.

А. Закопчиков

79887. Определение пентозанов в целлюлозах по абсорбции УФ-спектра. Окубо, Накасима (Okubo M., Nakashima K.), Сина гикэси, J. Jap. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1957, 11, № 12, 708—710, 715 (японск.; рез. англ.)

Проведено сравнение метода определения пентозанов в целлюлозах по абсорбции УФ-лучей с колориметрич. методом О'Бриена и Дэвиса и обычным методом Тарпи. Показано, что УФ-метод является более простым и столь же точным как колориметрич. метод. При скорости дистилляции 2 мл/мин и объеме дистиллята 200 мл получают результаты, сравнимые с получаемыми по методу Тарпи (3 мл/мин и 300 мл соответственно); кол-во образца не оказывает большого влияния на результаты, 0,5 г сухой целлюлозы предпочтительно. Режим дистилляции оказывает на результаты большее влияние, чем при колориметрич. методе, поэтому условия дистилляции должны быть строго постоянны.

Из резюме авторов

79888. Быстрый метод для определения малых количеств ртути в древесной массе. Бильберг, Ланмарк (En hurtigmetode til bestemmelse av kvikksølv i tremasse. Bilberg Erik, Landmark Per), Norsk skogind., 1958, 12, № 4, 147—151 (норв.; рез. англ.)

Описан фотометрич. метод для быстрого определения малых кол-в (γ) Hg в древесной целлюлозе. Образец сжигают в трубке Grote-Kreker, собирая образующиеся газы над водой в стеклянном сосуде известного объема. Содержание Hg в газах измеряют в обыкновенном приборе для анализа Hg-паров. Точности определения способствует высокое содержание влаги в газах сжигания. При пониженной влажности газов результаты могут быть преуменьшены за счет адсорбции Hg стеклом сосуда. Результаты определений по данному методу хорошо совпадают с полученными по другим ранее тщательно разработанным методам.

Из резюме авторов

79889. Определение сахаров в отработанном сульфитном щелоке. Шоу (Determination of sugars in waste sulphite liquor. Shaw A. C.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 10, 170—171; Canad. Pulp and Paper Ind., 1957, 10, № 11, 49—50 (англ.)

Разработан способ определения сахаров в сульфитном щелоке (Щ), исключаящий влияние лигносульфонатов. Щ пропускают через стеклянную колонку с катионообменной смолой дауэкс 50, X-2, предварительно переведенной в Са-форму пропуском р-ра CaCl₂ и при анализе Щ с Са-основанием не требующей последующей регенерации. Порции эффлюента, содержащие лигносульфонаты, которые проходят через колонку быстрее сахаров, отбрасывают. Последующие

порции, содержащие сахар, собирают в мерную колбу и пропускают аликвотную часть р-ра через колонку с анионообменивающей смолой дауэкс I, X-2, предварительно переведенной в карбонатную форму пропуском 5%-ного р-ра Na₂CO₃ и промытой водой до pH промытых вод ~ 6. После пропуска исследуемого р-ра через анионообменную колонку и промывания водой определяют содержание сахара по методу Хейдта. Для новых ионообменных колонок рекомендуется проводить калибрование кривой распределения сахара в эффлюенте. Через каждые 5 мл капли эффлюента наносят на фильтровальную бумагу и проявляют р-ром анилинфталата в бутаноле при нагревании 5 мин. при 100° (в присутствии сахаров — краснотелая окраска).

М. Цыпкина

79890. Модифицированная диаграмма Шорля для определения сахара в сульфитных щелоках. Энебу (En modifierad Schoorl-kurva för sulfittut. Enebo Lennart), Svensk papperstidn., 1958, 61, № 6, 162—164 (шведск.; рез. англ., нем.)

При определении редуцирующих в-в (РВ) в сульфитном щелоке (СЩ) по модифицированному методу Шорля, описанному в I издании ССАП, применяя диаграмму зависимости израсходованного на титрование кол-ва тиосульфата и кол-ва РВ, показывающую точные результаты только для чистых водн. р-ров целлюлозы. Показано, что аналогичная диаграмма может быть построена для точного определения содержания РВ в СЩ. Такая диаграмма, составленная по результатам работы автора, включена в новое издание ССАП.

Из резюме автора

79891. Анализ щелоков от щелочных варок целлюлозы. I. Сернистые соединения в нейтрально-сульфитных щелоках и в белых щелоках сульфатного производства. Кеслер (Analysis of alkaline pulping liquors. 1. Sulphur compounds in neutral sulphite and kraft white liquors. Kesler R. B.), Tappi, 1957, 40, № 10, 802—809 (англ.)

Проведено сравнение стандартного метода анализа Тарпи T-624m44 с хлорамин-Т методом (гипохлоритным, гипобромитным и гипододатным) на основании которого предложена методика определения сульфидов, сульфита, тиосульфата и полисульфида в нейтр. сульфитных белых щелоках, в белых щелоках крафт-варки и в р-рах плава при регенерации щелоков сжиганием. Приведено детальное описание аналитич. процедур.

М. Цыпкина

79892. Волокнистые материалы для производства бумаги. Айзенберг (Papermaking fibers. Iseberg Irving H.), Econ Bot., 1956, 10, № 2, 176—193 (англ.)

О сырье, применяемом в различных странах для произ-ва бумаги, и способах его переработки. Ю. Ч.

79893. Бумажная промышленность Швеции и проблема технических кадров. Феличе (L'industria della carta in Svezia e il problema dei quadri tecnici. Felice Rodolfo Della), Cellul. e carta, 1957, 8, № 8, 13—15 (итал.; рез. франц., англ.)

Подготовка кадров для целлюлозно-бумажного произ-ва планируется Шведской федерацией лесной пром-сти по следующим направлениям: организация профессиональной подготовки для учеников, оканчивающих низшую школу; организация 2—3-летнего производственного ученичества по специальностям слесарей-монтажников, ремонтных слесарей, электриков и производственных рабочих; приобретение профессии систематич. образованием после школы, но до поступления на ф-ку; подготовка и отбор в возрасте ~ 25 лет кандидатов на руководящие должности; повышение квалификации руководящих кадров и инженерного персонала.

М. Нагорский

79894. Лабораторное исследование эмульсии смолы Пикопал в качестве проклеивающего вещества для бумаги. Бекер, Тод, Гофман, Суонсон (A laboratory study of «Piscopale» resin emulsions as internal sizing agents for paper. Becher J. J., Thode E. F., Hoffman G. R., Swanson J. W.), Tappi, 1957, 40, № 10, 822—826 (англ.)

Исследовано применение эмульсии смолы Пикопал (П), получаемой при полимеризации ненасыщ. продуктов глубокого крекинга нефти, в качестве проклейки сульфитной целлюлозы в массе. Стабилизаторами эмульсии служили стеарат, олеат и розинат калия. Эффективность проклейки оценивали по изменению угла смачивания водой поверхности бумаги (Б), высушенной при т-ре нагрева выше точки плавления П. Б, проклеенная П, отличается более высокой водонепроницаемостью при меньшем расходе квасцов, и менее подвержена изменениям при колебаниях т-ры.

А. Соколова

79895. Использование фенолформальдегидных смол в производстве влагопрочной бумаги. Мардер, Черч, Станнетт (Phenol-formaldehyde resins as wetstrength agents. Marder H. L., Church S. E., Stannett V.), Tappi, 1957, 40, № 10, 829—832 (англ.)

При использовании фенолформальдегидных смол (ФС) при произ-ве влагопрочной бумаги (Б) распределение и степень удерживания ФС зависят от способа введения в Б: добавлением в ролл или пропиткой готовых отливок. Показано, что применение ФС имеет преимущество по сравнению с азотистыми влагопрочными смолами, связанное с их превращением при сушке; Б, обработанные ФС при более высокой т-ре, отличаются большей влагопрочностью и большей устойчивостью против разрушения. Измеряя прочность отливок Б как функцию т-ры сушки в интервале от 100 до 180°, нашли, что энергия активации ФС составляет $23 \pm 0,5$ ккал на 1 моль, что соответствует литературным данным (от 20 до 26 ккал на 1 моль). Высокая влагопрочность Б, пропитанной ФС в массе, достигнута при сушке ИК-лучами.

А. Соколова

79896. Полиакрилоамид в качестве нового флокулянта для повышения удержания наполнителя бумагой. Рейнольдс, Райан (A new polyacrylamide — type flocculant for improved filler retention. Reynolds James F., Ryan Robert F.), Tappi, 1957, 40, № 11, 918—920 (англ.)

Применение в качестве флокулянта при формовании полотна бумаги на сетке бумагоделательной машины нового вида полимера акриламидного типа (ПА) увеличивает удержание наполнителя с 50—60% до 80—90%. Приведены теория флокуляции, способы применения ПА, данные о получаемой экономии от снижения потерь наполнителя в оборотных водах и примеры других видов ПА в целлюлозно-бумажной промышленности.

А. Соколова

79897. Исследование механизма умягчения бумаги пластификаторами. Нетеркат (A fundamental study of the softening mechanism of paper plasticizers. Nethercut Philip E.), Tappi, 1957, 40, № 1, 39—45 (англ.)

Разработана конструкция прибора для быстрого измерения жесткости волокон на изгиб без помех из-за пластич. текучести. Приведены данные для вискозных нитей и волокон рами. Жесткость на изгиб волокон рами изменяется обратно пропорционально содержанию воды в волокне. Глицерин и мочевины имеют ограниченное влияние как умягчающие агенты, вероятно из-за их неспособности производить набухание и проникать в высококристаллич. области волокна. Умягчение, производимое этими реагентами больше, чем может быть объяснено их гигроскопич. свойства-

ми; в первом приближении, две молекулы глицерина или одна молекула мочевины эквиваленты одной молекуле воды в умягченном листе. Полагают, что жесткость индивидуальных волокон не оказывает большого влияния на жесткость листа бумаги, хотя это не было определено показано.

С. Иванов

79898. Покртия из акриловых эмульсий для жиронепроницаемых бумаг. Джордан (Acrylic emulsions in greasproof coatings. Jordan A. D., Jr.), Tappi, 1957, 40, № 1, 33—36 (англ.)

Жиронепроницаемые покрытия (П) из полиакрилатной эмульсии с добавлением пигментов (наолкина, карбонатов и др.) не имеют поверхностной клейкости и достаточно эластичны. Кол-во пигмента в П не должно превышать 70% по весу (50% по объему), иначе жиронепроницаемость П падает. Смесь полиакрилатной эмульсии с водорастворимым компонентом низкого мол. веса, высыхая на воздухе, образует прозрачные гибкие неслипающиеся пленки с гладкой, гляцевитой поверхностью. Описаны рецептура и способы приготовления смесей для П и методы испытания образцов.

А. Соколова

79899. Изыскание способов предохранения бумаги от пожелтения, вызываемого обработкой смолами. Марута, Ямато (Maruta Y. Sadamoto, Yamamoto Kumeo), Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1958, 12, № 3, 169—173 (японск.; рез. англ.)

Бумаги, имеющие высокую прочность во влажном состоянии, изготавливаемые из отбеленной целлюлозы с применением метамино- или мочевиноформальдегидных смол, желтеют при обработке кислотными смолами. Показано, что пожелтения не происходит при употреблении молочно- или фосфорнокислых смол. Пожелтение, вызываемое кислотными смолами, может быть предотвращено применением внутрикомплексных соединений (полифосфатов, этилендиаминтетрауксусной к-ты и др.).

Резюме авторов

79900. Применение белых пигментов для повышения белизны бумаги. Башфорд (The use of white pigments to obtain brightness in paper. Bashford Raymond I., Jr.), Tappi, 1957, 40, № 1, A154—A156 (англ.)

Приведены общие сведения о применении белых пигментов и так называемых оптически белизнящих в-в при произ-ве белых и слабоокрашенных бумаг.

С. Иванов

79901. Некоторые новые усовершенствования в окраске бумаги. Ландберг (Some new developments in coloring paper. Landberge Maurice John), Tappi, 1957, 40, № 1, A152—A154 (англ.)

Рассмотрены различные методы окраски бумаги в массе и готовой бумаги на бумагоделательной машине и на станках, по периодич. и непрерывной схеме произ-ва. Указаны виды красителей и особенности их применения.

С. Иванов

79902. К изучению влияния влажности и температуры на гладкость каландрированных бумаг. Ботт (Ein Beitrag zu den Studien über den Einfluß von Feuchte und Temperatur auf die Glätte satinierter Papiere. Bott R.), Wochenbl. Papierfabr., 1958, 86, № 6, 181—183 (нем.)

По имеющимся литературным данным при увеличении влажности воздуха при постоянной т-ре гладкость каландрированных бумаг (Б) уменьшается, повышение же т-ры при постоянной относительной влажности воздуха увеличивает гладкость тем больше, чем больше гладкость Б. Приведены теоретич. объяснения влияния климатич. условий на гладкость Б. При содержании в Б влажности до 8% влага поглощается внутренней поверхностью волокна. Большие кол-ва влаги удерживаются волокном посредством капиллярной

конденсации и адсорбции. В результате известной зависимости давления пара и т-ры конденсации влаги от диаметра капилляра — разные образцы Б ведут себя неодинаково при повышении т-ры при данной постоянной относительной влажности воздуха. В зависимости от диаметра капилляров и степени однородности различных капилляров по диаметру поглощение влаги различными образцами Б при одинаковых внешних условиях проходит различно.

А. Закощичев
79903. Зависимость растяжимости бумаги, высушенной без усадки, от длительности и величины натяжений, воздействующих на бумагу при сушке. Брөне (Die Abhängigkeit der Zugfestigkeit schrumpfungsfrei getrockneter Blätter von der Dauer und Größe von Spannungen, die am trocknenden Blatt angreifen. Broens Otto), Das Papier, 1957, 11, № 5-6, 89—97 (нем.; рез. англ., франц.)

Показано, что при сушке изменения натяжений в листе бумаги являются результатом двух процессов, действующих в противоположных направлениях: в сторону увеличения — при увеличении степени сухости бумаги (% абсолютно сухого волокна), и в сторону уменьшения — из-за частичного нарушения в бумаге межволоконных связей. Энергия разрыва различных быстро высушенных бумаг, напр., изготовленных из небеленой еловой сульфатной целлюлозы (при степени размола 77° ШР), а следовательно и растяжимость значительно уменьшаются в процессе сушки (линейно в отношении продолжительности). Приведено теоретич. рассмотрение эксперим. результатов.

М. Белецкая

79904. Влияние минеральных солей, содержащихся в электронизолационных бумагах, на диэлектрические свойства последних. Чобану (Cercetări in vederea stabilirii influenței sarurilor minerale incluse în hîrtile electroizolante asupra proprietăților dielectrice ale acestora. Ciobanu E.), An. Inst. cercetări și experim. ind. lemn. și hîrt., 1953, № 13, 241—256 (рум.)

Изоляционную бумагу пропитывали погружением в р-ры солей: Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , CaCl_2 , MgSO_4 , FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ различной концентрации. По степени влияния на диэлектрич. свойства бумаги исследованные соли в нисходящем порядке их действия располагаются так: соли щел. металлов, соли металлов группы железа, другие металлы.

Из резюме автора

79905. Исследование изготовления бумаги из найлонового волокна. Моримото, Кэдзука, Кумада (Morimoto Masakazu, Kozuka Kazuyuki, Kumada Rikuya), Инсацу — кёку кэнкёсё хококу, Res. Bull. Govt Print. Bur., 1957, № 1, 13—18 (японск.; рез. англ.)

Приведены результаты лабор. исследований по использованию найлонового волокна (НВ) для улучшения стойкости бумаги на истирание. Показано, что полиакрилат вместе с некоторыми поверхностноактивными в-вами является эффективным средством для получения дисперсии волокна. Увеличения прочности непровязанных листов из найлонового волокна можно достигнуть прибавлением к массе 10% волокна митсумата. Два типа производных найлона были испытаны в качестве связующих агентов при изготовлении бумажных листов: один — сополимер найлона 6,6-6,6-10 и другой — *н*-метоксиметилированный найлон. Последний был более эффективен для повышения сопротивления бумаги к излому. Сопротивление излому и другие физ. свойства листов бумаги из найлона являются функцией длины найлонового волокна и прочность листа на излом заметно улучшается при применении НВ длиной 5 мм или больше, хотя с более длинными волокнами были получены худшие результаты.

Резюме авторов

79906. Применение целлюлозных пленок для упаковки химических продуктов для экспорта. Гамильтон (Cellulose film wrappings for export chemical products. Hamilton Ian R.), Chem. Prod., 1958, 21, № 2, 69—70 (англ.)

Рассмотрены достоинства целлюлозных пленок для упаковки хим. и фармацевтич. товаров, их применение при различных климатич. условиях, требования к целлюлозным пленкам в отношении механич. прочности, внешнего вида и т. д.

Е. Гурвич

79907. Силикатный клей для гофры. Фостер, Ландер, Майерс (Diamond's versilad silicate adhesive for corrugating. Foster J. L., Lander J. G., Myers C. B.), Fibre Containers, 1957, 42, № 12, 80—82 (англ.)

Diamond Alkali Co. разработала процесс произ-ва силикатного клея, обладающего свойством самоочищения. Применение этого клея (К) при нормальных производственных условиях обеспечивает более высокое качество многослойного гофрированного картона, повышение производительности, снижение брака. При добавке к К мочевиновых препаратов и каолина снижается прилипание К к горячей металлич. поверхности. Приведены практич. соображения о применении нового силикатного К при произ-ве различных видов картона.

С. Иванов

79908. Усовершенствование силикатного клея. Крейлинг Роберт Л. (P. Q.'s silicate adhesive developments. Kreyling Robert L.), Fibre Containers, 1957, 42, № 12, 82—84 (англ.)

Приведены усовершенствованные рецептуры влаготочного силикатного клея для горячего и холодного склеивания гофрированного картона, а также клея Штиксо. Указаны способы приготовления клеев и свойства последних. Выказано мнение, что при применении указанных клеев отпадает потребность в горячих плитах у машин для изготовления гофрированного картона.

С. Иванов

79909. Покрyтия для картона из смеси полиэтилена с воском. Розенбаум (Polyethylene — wax coatings for paperboard. Rosenbaum Robert), Fibre Containers, 1958, 43, № 2, 104—105 (англ.)

Добавление полиэтилена к воску для поверхностного покрытия (П) картона (К) сообщает П повышенную прочность, сопротивление действию истирания, высокую вязкость, хим. инертность, термостойкость при высоких т-рах, блеск и пригодность для нанесения печати. Описаны методы нанесения П (нанесение в расплавленном виде при нагреве, в виде р-ра, в виде дисперсии и в виде эмульсии для проклейки в массе) и области применения К с указанными П.

А. Соколова

79910. Некоторые соображения работающих по контуру гофры (картона). Вильсон (An operators's thought on flute contour. Wilson Harry W.), Tappi, 1956, 39, № 7, A146—A148 (англ.)

Практически установлено, что пригодность картона для гофрирования на машинах с высокой скоростью (при хорошем качестве гофрирования) определяется его впитывающей способностью, влажностью и плотностью. Оптимальные параметры пригодности картона по этим физ. свойствам: содержание влаги ~ 8%, воздухопроницаемость 20—30 сек. (по дензиметру) и впитывающая способность 5—20 сек.

М. Белецкая

79911. Контроль профиля бумаги. Эквалль (Profilalder for papir. Ekwall Axel), Norsk skogind., 1958, № 1, 14—17 (норв.; рез. англ.)

Описан аппарат для быстрого определения степени однородности бумаги по ширине полотна. Исследуемую полосу бумаги пропускают между радиоактивным изотопом и счетчиком Гейгера — Мюллера, применяя стандартное электронное оборудование для уси-

ления и записи проходящих сквозь бумагу β -лучей. Приведены детали прибора, который можно легко транспортировать с одного э-да на другой.

Из резюме автора
79912. Применение прибора Арнольда при исследовании процесса миграции красящих компонентов покрытия в толщу бумаги. Хемсток, Суонсон (A study of the penetration of coating color components by means of the roll-inclined plane technique. Hemstock Glen A., Swanson John W.), Tappi, 1957, 40, № 10, 833—838 (англ.)

Для исследования миграции красящих компонентов покрытия в толщу отливок сырой целлюлозы применен прибор Арнольда, состоящий из вращающегося стального хромированного валика (В) (диам. 11,1 см; длина 7,6 см; вес 7577 г) и наклонной плоскости (НП) размером 30×180 см при толщине 1,25 см. Выведен постоянный коэф. I , выражаемый в $\text{см}^3/\text{см}^2$, который определяется как объем жидкости, впитываемой отливкой влажной целлюлозы, обернутой вокруг В, на единицу поверхности контакта в момент раздавливания капли жидкости между НП и В: $I = (A_1 - A_2) \cdot V_1/A_2$, где A_1 — площадь растекания капли, раздавленной между НП и В; A_2 — площадь растекания капли, раздавленной между НП и В, обернутым отливкой влажной целлюлозы; V_1 — средняя толщина пленки, образующейся при растекании капли в случае A_1 . С увеличением вязкости р-ра для суспензий глины разного состава I сначала уменьшается, проходит через минимум, а затем увеличивается, так как частички глины, забивая поры поверхности отливки, ограничивают миграцию. Приведен фотоснимок прибора.

А. Соколова
79913. Прибор Перкинса — Саутвика (Perkins — Southwick) для измерения степени адгезии полиэтилена к бумаге. Гиллотт, Мак-Дермотт (The Perkins — Southwick bond tester for measuring adhesion of polyethylene to paper. Guillotte J. E., MacDermott C. P.), Tappi, 1957, 40, № 10, A206—A209 (англ.)

Прибор пригоден для измерения степени адгезии полиэтилена к пористым и плотным бумагам (Б). Образец исследуемой Б плотно прижимают клеммами к окошку площадью $6,5 \text{ см}^2$ нагнетательной камеры (К) так, чтобы непокрытая сторона Б была обращена к К. Сжатый воздух равномерно нагнетают в К до тех пор, пока образец не разорвется. Давление воздуха регулируют и регистрируют. Степень адгезии выражают процентным отношением полученного при этом показания манометра к показанию манометра, когда тот же образец был закреплен в клеммах покрытием внутрь К. Составленные по эксперим. данным графики зависимости степени адгезии полиэтилена от толщины покрытия и т-ры при его нанесении дают возможность регулировать технологич. процесс. Приведена схема прибора.

А. Соколова
79914. I. G. T. — прибор для испытания печатных свойств и его применение для измерения прочности адгезии пигмента мелованных бумаг. Хемсток, Суонсон (The I. G. T. printability tester as an instrument for measuring the adhesive strength of pigment coated papers. Hemstock Glen A., Swanson John W.), Tappi, 1957, 40, № 10, 794—801 (англ.)

Описаны устройство и принцип действия аппарата марки I. G. T., разработанного Ин-том графики в Амстердаме для измерения адгезии покровных пигментов к окрашенной с поверхности бумаге. Аппарат состоит из маятника, прикрепленного к шпинделю, на котором закреплен сектор. При испытании полоску бумаги помещают на сектор, который пружиной прижимает ее к металлич. диску. На периферич. поверх-

ности диска содержится слой масла определенной толщины и вязкости. При освобождении маятника сектор начинает двигаться с увеличивающейся скоростью вдоль периферии диска, оказывая увеличивающееся давление на поверхность испытуемого образца. При известных вязкости масла и скорости движения сектора в момент повреждения покровного слоя можно рассчитать критич. величину произведений вязкости на скорость. Рассмотрены условия работы аппарата.

С. Иванов
79915. Прибор I. G. T. для испытания бумаги на восприятие печати. Маэно, Такаги (Maeno S., Takagi N.), Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1957, 11, № 10, 610—616 (японск.; рез. англ.)

Прибор, сконструированный Ин-том Полиграф. Техники ТНО (Голландия), представляющий собой миниатюрный цилиндрч. пресс, функционирующий с увеличивающейся скоростью, был применен для исследования устойчивости (У) бумаг (Б) против отщепления волокон при печатании в различных условиях, для определения различий в У к печатанию у обеих сторон Б и различий, зависящих от направления (продольное и поперечное) в процессе изготовления Б на бумагоделательной машине. В приборе имеется падающий маятник определенного веса и движущее устройство одно с максим. скоростью 152 м/мин., второе 229 м/мин. При испытании применяли типографскую краску S. g. medium of Dainihon-ink. Сделаны следующие выводы: при 20—30° S. g.-краска является более прочной, чем стандартная; при S. g.-краске устойчивость Б к отщеплению волокон повышается с подъемом кривой в соответствии с т-рой; при большей длительности воздействия краски отщепление Б линейно понижается, одинаково при натяжении пружины в 25, 35 и 50 кг. При печатании Б в машинном направлении более толстый слой краски обеспечивает большую устойчивость Б. При печатании параллельно машинному направлению Б более устойчива, чем в поперечном направлении с обеих сторон Б.

Из резюме авторов

79916 П. Способ изготовления целлюлозы и бумажной массы из сорго (Procédé de fabrication à partir du sorgho de cellulose et pâte à papier) [Soc. d'Etudes et d'Applications du Sorgho, René Escourrou]. Франц. пат. 1131425, 21.02.57

Целлюлозу (Ц) для бумажной массы изготавливают из стеблей, листьев и метелок сорго. В первой стадии механически измельченное сорго обрабатывают черным щелоком, отходящим от второй стадии обработки. Во второй стадии, после отделения черного щелока, промывания и дефибрирования массу варят с чистой щелочью или при добавлении сульфата натрия при 70—100°, при давлении атмосферном или не превышающем 2 атм. Получают Ц с выходом 50% и выше, высокой степени очистки, с содержанием 80—88% α -целлюлозы, имеющую прочность на разрыв 7000 м и выше. Ц может быть применена для нитрования и для изготовления вискозного волокна.

Д. Кантер
79917 П. Ацетилирование очищенной древесной целлюлозы. Грей, Холлоуей, Томас (Acetylation of refined wood pulp. Gray Kenneth Russell, Holloway Judson Harry, Thomas Berwyn Brainerd) [Rayonier Inc.]. Пат. США 2767169, 16.10.56

В очищ. древесную целлюлозу (Ц) при ее формовании вводят эфир гликоля (ЭГ) с общей ф-лой $R(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$, где R — алифатич. радикал с числом атомов C 1—6, фенил или бензил, а $x = 1-2$. Присутствие ЭГ при сушке Ц предупреждает ее инактивацию и сухая Ц, содержащая ЭГ, может в сухом состоянии

перерабатываться в ацетилцеллюлозу. При получении на нее вязкости она показывает высокую реакционную способность и образует хорошо фильтрующиеся р-ры вязкости. Влияние добавления ЭГ проявляется в широких пределах влажности Ц (от 0 до 10%). Р-р ЭГ может быть введен в массу до формирования или нанесен на одну или обе поверхности листа, еще не окончательно высушенного, распылением или вальцеванием на бумажной машине, или на сухую Ц, с последующим высушиванием ее при умеренной т-ре. ЭГ вносят в Ц в кол-ве 0,02—0,5% от веса сухой Ц. Применяемые ЭГ должны быть растворимыми в воде в-вами, смешанными эфирами с высокой т-рой кипения, содержащими относительно небольшой углеводородный радикал. Алифатич. спирт, используемый для получения ЭГ, может иметь нормальное или изостроение, быть насыщенным или ненасыщенным. Предлагаемые ЭГ должны иметь средство к органич. соединениям и должны смешиваться со многими органич. р-рителями. Предпочтительнее эфиры диэтиленгликоля, так как они имеют более высокую т-ру кипения и более эффективны.

А. Закощиков

79918 П. Облагораживание древесной целлюлозы.

Симор, Уэйман, Холькестад (Refining of wood pulp. Seymour George W., Wauman Morris, Holkestad Helge P.) [Celanese Corp. of America, Columbia Cellulose Co. Ltd]. Пат. США 2789902, 23.04.57

Щелочную обработку целлюлозы (Ц) после хлорирования проводят при 80—170° 10—240 мин. в присутствии 0,1—1% поверхностноактивных неионизирующих смачивающих в-в — эфиров полигликолей (ЭП) и алкилированного фенола (АФ) и 0,1—5% таллового масла (ТМ). Молекула полигликоля содержит 6—20 (предпочтительно 8—15) мономеров — окиси этилена, окиси пропилена, окиси бутылена и т. д. Алкильная группа в АФ имеет 4—20, предпочтительно 6—15 атомов С. Получение смачивателей описано в пат. США 2213477. При щел. обработке конц-ия Ц 2—20%, содержание NaOH (I) в р-ре 3—25% от веса сухой Ц. Пример. Промытую после хлорирования сульфитную Ц разбавляют до конц-ии 8% разб. р-ром I (содержание 12% от веса Ц). К р-ру I добавляют 0,3% от веса Ц смешанного эфира, полученного конденсацией 1 моля нонилфенола с 10 молями окиси этилена и ~1% ТМ с кислотным числом 186—191 и содержанием жирных к-т 66—71%, смоляных к-т 25—30%, стеролов 2—4% и т. п. Смесь нагревают 25 мин. в котле до 140° и выдерживают при данной т-ре 20 мин. Массу промывают водой и доводят pH (р-ром SO₂) до 5,5. После указанной обработки содержание растворимых в спирт-бензоле в-в (смолы) в Ц снижается до 0,03% при достаточно высоких вязкости и содержании α-целлюлозы; после гипохлоритной отбелки Ц пригодна для ацетилирования и получения других эфиров Ц.

А. Закощиков

79919 П. Печь для сжигания щелоков с устройством для размельчения твердых веществ, осаждающихся в щелоке. Коултер, Хаттон (Combination of a furnace for the incineration of residual liquor with means for disintegrating solids entrained in said liquor. Coulter James H., Jr., Hutton Frank E.) [Balcok & Wilcox Co.]. Пат. США, 2744812, 8.05.56

Оборудование состоит из: печи для сжигания щелоков (Щ) от сульфатной варки целлюлозы, с инжектирующими распылительными соплами, монтированными в стенке печи; выпарного аппарата, в котором происходит концентрирование Щ перед сжиганием при непосредственном контакте Щ с печными газами, получающимися при сжигании Щ; смесительного танка, сообщающегося с соплами через насос, и напорного ящика, соединяющего выпарной аппарат со сме-

сительным танком. Упаренный Щ поступает самотеком в смесительный танк через напорный ящик. В дне напорного ящика против движения потока Щ имеется большое кол-во стационарных пластин и такое же кол-во вращающихся от мотора лопастей. Щ проходит между пластинами и лопастями, и имеющиеся в нем твердые частицы раздавливаются, что обеспечивает надлежащий их размер для подачи в сопла. Приложены схемы установки и отдельных деталей. М. Цыпкина

79920 П. Способ и аппаратура для регенерации отработанных сульфитных щелоков при производстве целлюлозы (Procédé et appareillages pour la régénération des liqueurs sulfiteux utilisées dans le traitement des pâtes de papeteries) [Jacques — Jean Ciboit]. Франц. пат. 1132692, 14.03.57

Для регенерации черных щелоков (ЧЩ) моносульфитного или натриевого бисульфитного способа произ-ва целлюлозы сжиганием конц. ЧЩ и превращением плава в зеленый щелок (ЗЩ) патентуется обработка ЗЩ практически чистым CO₂, сжигание выделяющего при этом H₂S в SO₂, обработка последним р-ра карбоната (I), образующегося из ЗЩ после обработки его CO₂ для получения р-ра моносульфита и использование выделяющегося CO₂ для обработки ЗЩ. Обработку р-ра I SO₂ проводят в противотоке в одной башне, или последовательно в двух башнях (Б—I). Для получения достаточно чистого CO₂ для обработки ЗЩ CO₂, выделяющийся из Б—I или часть его, пропускают через установку для поглощения и выделения газа, состоящую из башни для поглощения (Б—II) CO₂ на холоду диэтанолламином (II) или р-ром Na₂CO₃, получаемым из ЗЩ (другие газы не поглощаются), и башни для выделения CO₂ (Б—III) путем нагревания поглощенного II газа; из Б—III газ можно отводить в Б—II. Необходимое для нагревания р-ра в Б—III тепло получают из газов сгорания, охлаждаемых перед пропусканием их в поглотительную башню. В случае применения II в качестве поглотителя CO₂-газ, выделяющийся из Б—I, направляют непосредственно в Б—II. Патентуется также аппаратура: печь для сжигания конц. ЧЩ, аппарат для приготовления ЗЩ, печь для сжигания H₂S, башни I, II и III. Приложены 3 схемы с подробным описанием.

Ю. Вендельштейн

79921 П. Композиция для увеличения влагопрочности бумаги. Сённерскуг (Medel för att öka våthållfastheten hos papper. Sönnerskog S. H.) [Stockholms Superfosfat Fabriks AB]. Шведск. пат. 154233, 24.04.56

Композиция, особенно пригодная для беленых бумаг, состоит из карбамидной смолы, модифицированной соконденсацией с 2—30% формиата или ацетата гуанилкарбамида, соль которого предпочтительно давать в кол-ве 5—15%. Пример. В круглодонной колбе с мешалкой и обратным холодильником размешивают смесь 330 г карбамида, 30 г гуанилкарбамидформиата в конц. водн. р-ре и 990 мл 37%-ного формиата. pH смеси устанавливают равным 7,2, добавлением NaOH. Смесь медленно нагревают до ~35°, после чего начинается экзотермич. р-ция (образование метилола) с подъемом т-ры до 60°. Через 45 мин. снижают pH до 5,5 прибавлением муравьиной к-ты и р-р нагревают до слабого кипения (~98°). Через ~16 час. из р-ра смолы при разбавлении 5 объемами ледяной воды выпадает осадок. Р-цию прекращают доведением pH до 7,5. Р-р смолы с содержанием сухих в-в в 42% применяют для проклейки. 3 г сульфитной белой массы, размолотой до 50° ШР, суспендируют в 150 мл воды при pH 4,5 и затем в массу вносят 0,03—0,09 г приготовленной как описано выше смолы в виде 1%-ного р-ра. После 5 мин. размешивания массу разбавляют водой до 0,1%-ной конц-ии и формируют в бумажные

листы. Максим. полученная прочность бумаги во влажном состоянии составляет 38% от прочности в сухом состоянии.

М. Нагорский
79922 П. Легко смачиваемая бумага с высокоглянцевой поверхностью. Андерсон (Non-water repellent high slip paper. Anderson William E.) [Riegel Paper Corp.] Пат. США 2776913, 8.01.57

Предложен метод изготовления легко смачивающейся водн. р-рами связывающих в-в бумаги (Б), обладающей повышенной степенью лоска поверхности и одновременно имеющей низкую способность к абсорбции воды. Б имеет поверхностное покрытие, состоящее в основном из водорастворимого твердого полиэтиленгликоля с добавкой небольшого кол-ва мелкодисперсного нерастворимого в воде парафина или смеси парафина с карнаубским воском. Пример. 11,3 кг бумаги, напр. бумажной кальки, обрабатывают в клеильном прессе р-ром, содержащим 1,3% растворимого в воде воскоподобного в-ва Carbowax (CW) 4000 и покрытую бумагу сушат на обычном сушильном роле. Степень гладкости поверхности обработанной бумаги значительно превышает таковую для необработанной. Приведены другие примеры, в которых кол-ва CW варьируют от 2 до 5%.

С. Иванов
79923 П. Производство антисептической щелочной бумаги. Мойл, Хьюмистон (Production of preserved alkaline paper. Moyle Clarence L., Humiston Charles G.) [The Dow Chemical Co.] Пат. США 2780546, 5.02.57

При произ-ве бумаги (Б), имеющей щел. р-цию (рН 7,2—9,8) и устойчивой к микроорганизмам, к бумажной массе перед отливом Б прибавляют: а) производные пентахлорфенола напр. пентахлорфеноляты Na (I), K или триэтанолamina, в кол-ве 0,5—3,0% от веса сухой целлюлозы (Ц); б) производные алифатич. аминов с числом атомов C 10—18, в молекуле которых имеется хотя бы один атом N, соединенный с азотом и способный к замещению, в кол-ве хотя бы 1,5 моля на 1 моль добавленного производного пентахлорфенола. В качестве аминов могут быть применены додециламин, доциламин, гексадециламин, тетрадециламин, октадециламин, додецилметиламин, а также продажные амины и их смеси. Амины применяют в виде солей соляной и уксусной, муравьиной, винной, лимонной, фосфорной к-т, кислых солей серной к-ты. Для фиксации производных пентахлорфенола в Б вводят в кол-ве 5—10% от ее веса наполнитель, обладающий основными свойствами. Метод применим к натронной и сульфатной Ц, сульфитным беленым и небеленым Ц, а также к полухим. Ц. Приведено 6 примеров использования изобретения. Напр., к массе из необеленой сульфитной Ц с конц-ией 5% при размешивании прибавляют 1,2% по весу сухой Ц. При размешивании прибавляют в кол-ве 200 мол.% по весу внесенного I солянокислой соли продажного амина Argmeen 12Д, в виде 3%-ного водн. р-ра. Argmeen 12Д является смесью 90% додециламина, 9% тетрадециламина и 1% октадециламина, со средним мол. в. 185. Затем добавляют в кол-ве 10% к весу сухой массы мел, разбавляют массу водой до конц-ии 0,2% и рН массы ~9,0. Из полученной массы изготавливают листы Б, прессуют при 17,5 атм и высушивают 3 мин. при 135°. Б содержит 1,083% (по весу) и устойчива по отношению к *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* и *Chaetomium globosum*.

А. Закощиков
79924 П. Способ покрытия защитным слоем упаковочных материалов или внутренних поверхностей литейных форм. Фишер, Гродде (Verfahren zum Überziehen von Verpackungsmaterialien oder der Innenflächen von Gießformen. Fischer Karl A., Grodde Karl-Heinz) [Deutsche-Erdöl-A.-G.] Пат. ФРГ 1008252, 24.10.57

В доп. к пат. 932666 (см. РЖХим, 1957, 49755) на способ покрытия защитным слоем упаковочных материалов для клейких материалов (смола, клей, воск) при помощи водн. р-ров производных альгиновой к-ты (или) р-ров пектина патентуется способ применения пектиновых р-ров, переведенных действием осаждающих в-в в нерастворимую форму, причем применяются пектин, пектат или пектинат в р-ре с рН 7—9 в кол-ве 0,5—5%.

И. Фолдман
79925 П. Способ изготовления плит из частиц древесины и связывающих веществ и получаемые изделия. Фарни (Verfahren zur Herstellung von aus Holzteilchen und Bindemitteln aufgebauten Kunstholzplatten und nach diesem Verfahren hergestellte Platten. Farni Fred). Швейц. пат. 316165, 15.11.56

Древесные плиты из измельченной древесины и связывающих в-в (СВ), по меньшей мере с одним поверхностным слоем (ПС) более твердым и плотным, чем внутренний слой (ВС). Перед прессованием частицы дерева ВС смачивают до содержания влаги 2—25%, предпочтительно не менее ~17%, а частицы ПС до влажности 30—60% (на сухое в-во дерева), предпочтительно не менее ~45%. Содержание СВ (менее вязкого и медленнее связывающего при нагревании) в ПС ≥ 10%, а СВ в ВС ≤ 10% на непроклеенную абс. сухую древесину. Для ПС применяют плоские стружки от обработки дерева рубанком (РС), для ВС — неравномерные и неравномерно измельченные частицы дерева (НЧД); давление, т-ру и продолжительность прессования выбирают так, чтобы через остающиеся, видимые невооруженным глазом пространства ВС свободно проходили пары. Давление в первом периоде прессования (П-1) 9—20 кг/см² (предпочтительно ~17 кг/см²), причем т-ра ВС в П-1 не достигает максимума. Во втором периоде прессования (П-2) давление постепенно снижают до 0,5—6 кг/см², в третьем периоде прессования (П-3) давление поддерживают не менее 3 кг/см² до достижения желаемой влажности. Давления выбирают так, чтобы уд. давление сдвига в швах между точками соприкосновения НЧД в П-2 было приблизительно одинаковым с уд. давлением РС в П-1. Кол-во СВ на 1 м² поверхности РС и НЧД не менее ~5 г. Патентуемые плиты при небольшом содержании СВ обладают плотными (уд. в. 0,7—0,8) ПС с высокой прочностью на разрыв и на изгиб, устойчивыми к внешним воздействиям, в первую очередь к влаге, и пористым (уд. в. ~0,5) ВС, слабо набухающим под действием влаги, с хорошей звуко- и тепло- непроницаемостью. Пример. НЧД длиной 5—50 мм, шириной 5—10 мм и толщиной 1—5 мм; РС с толщиной 0,5—4 мм; стружки проклеивают СВ, увлажняют и добавляют другие составные части. Состав проклеенных РС: 1000 ч. абс. сухих РС, 120 ч. сухой мочевиноформальдегидной смолы (МФС) с вязкостью ~600 спуз при 20°; 42,2 ч. сухой муки вики, 1,6 ч. NH₄Cl, 6 ч. р-ра NH₃, уд. в. 0,91, и 520 ч. воды; проклеенных НЧД: 1000 ч. абс. сухих НЧД, 50 ч. МФС с вязкостью 1800 спуз, 50 ч. муки, 0,87 ч. NH₄Cl, 1,64 ч. р-ра NH₃ (буфер) и 186 г. воды. СВ в РС и НЧД ~5 г/м² поверхности стружки. Для получения плиты толщиной 19 мм на 1 м² плиты расходуют 260 г проклеенных и увлажненных РС и 10,05 кг НЧД. Половину РС накладывают на доску пресса, покрывают слоем НЧД и наносят 2-ю половину РС, получая слой всей массы ~80 мм. В течение 30 сек. давление повышают до 17 кг/см², поддерживают до конца П-1 (2,5 мин.), в течение П-2 (~10 мин.) постепенно снижают до 3 кг/см², поддерживают в течение П-3 (~11 мин.) и, спустив давление за 1 мин., вынимают плиту из пресса (приведен соответствующий график). Приведен график изменения физ. состояния дерева и СВ (по отношению к середине плиты) в зависимости

от времени. Общая продолжительность прессования — 25 мин. В П-1 т-ра ВС не достигает максимума, а испарившаяся из ПС вода проникает в поры ВС, из которого впоследствии испаряется. МФС можно заменить фенолформальдегидной или меламиновой смолой, казеиновым клеем и т. п., муку вики — пшеничной или ржаной, изменяя при этом т-ру, давление, катализатор и буфер для достижения оптимальных соотношений между прочностью, свойствами поверхности и весом плиты.

Ю. Вендельштейн

См. также: Мех. св-ва волокон целлюлозы 79825. Структура волокна 80085. Растворимость в щелочи 79819. Гемипеллюлозы канадской ели и эспарто 77785, 77789. Нитроцеллюлоза, вязкость р-ров 80056. Коррозионное оборудование 78003, 78027, 78029. Обработка корродирующими газами (усовершенствование методов) 78088. Токсич. действие SO_2 78115. Токсич. действие на организмы консервантов, применяемых в бумажной промышленности 78105. Древесно-волоконистые плиты 78381.

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы К. М. Маркузе, А. И. Матецкий

79926. Основы молекулярной и субмикроскопической структуры волокнистых материалов. Часть 2. Сен (The molecular and fine structural basis. Part 2. Sen K. R.), Jute and Gunny Rev., 1957, 9, № 3, 1195—1197, 1199—1201 (англ.)
Обзор. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 66203. Л. Беленский
79927. Степень упорядоченности молекул в строениях кератинов. Часть I. Вводный обзор. Часть II. Удельный вес нативных кератинов. Часть III. Удельный вес физически и химически модифицированных образцов шерсти. Фрейзер, Мак-Рей (Molecular organization in keratins. Part I. Introductory survey. Part II. The densities of native keratins. Part III. The densities of physically and chemically modified wools. Fraser R. D. B., MacRae T. P.), Text. Res. J., 1957, 27, № 5, 379—384; 384—390; № 11, 867—872 (англ.)

Независимо от гетерогенности гистологич. строения шерсти данные электронномикроскопич. и рентгеновского исследований устанавливают, что структурной единицей α -кератина (К) являются микрофибриллы (М), построенные из ряда мономеров, расположенных параллельно длине М. М составляют значительную часть волокна по весу и, как предполагают, входят в состав кристаллич. части К. Но это не подтверждается низкими показателями степени кристалличности, полученными по методам исследования сорбции и взаимодействия с дейтерием. Это расхождение может быть связано с выявленным фактом проникновения воды и в кристаллич. области структуры. Тип конфигурации полипептидных цепей К в основном α -спираль, но расположение этих цепей, значительно отличающееся от обнаруживаемого для синтетич. полипептидов в α -форме, остается пока неуточненным. Для определения уд. веса отдельных разновидностей К сконструирован прибор, позволяющий определять т-ру применяемой смеси р-рителей (α -дихлорбензола и хлорили бромбензола), при которой высушенный исследуемый образец не тонет и не всплывает в жидкости. Последующее пикнометрич. определение уд. веса жидкости с учетом коэф. термич. расширения дает показатель уд. веса К, на основе которого можно рассчитать относительное содержание в нем некристаллич. части структуры. Значения этого показателя получены для: игл дикобраза 64; человеческого волоса 67; мериновой шерсти 81; ангорской козьей шерсти

86; копыта коровы 95; рога коровы 100. Исследования физически и химически модифицированных образцов шерсти показали, что растяжение волокон до 70% и сверхсокращение на 15% при обработке паром не сопровождаются изменениями уд. веса. Наоборот, обработка 1 М тиогликолятом Na (рН 10,5), а также ферментами (трипсином, пепсином, папаином) вызывают заметное повышение уд. веса. Для веретенообразных клеток, выделенных после разрушения шерсти под действием трипсина, получено значение уд. веса, близкое к выявленному для игл дикобраза. При оценке относительной кристалличности, исходя из значений уд. веса, некоторые отличия в хим. составе К оказывают меньшее влияние, чем при методах сорбции и взаимодействия с дейтерием. Разработанный метод пригоден для колич. определения кристалличности К нативных и модифицированных (за исключением обработанных тиогликолятом Na и ферментами).

А. Матецкий

79928. Применение хроматографии к исследованию шерсти. Ван-Овербеке (Application de la chromatographie à la recherche lainière. Van Overbèke M.), Bull. Inst. text. France, 1958, № 72, 7—23 (франц.; рез. англ.)

Применение методов хроматографии (Х), дающих возможность качеств. и колич. определения аминокислот, позволило выявить отличия в аминокислотном составе отдельных элементов морфологич. строения шерсти (Ш). Так, установлено, что > 50% (по весу) эпикутиккулы составляют остатки глутаминовой и аспарагиновой к-т и что содержание в ней цистина практически одинаково с соответствующим показателем для Ш в целом. Чешуйчатый слой характеризуется повышенным содержанием глицина и серина, а также присутствием цистеиновой к-ты. Хотя в паракортексе обнаруживается несколько большее содержание диаминокислот, а в ортокортексе — дикарбоновых к-т, практически эти составные части коркового слоя близки по составу. С помощью Х гидролизата продукта динитрофенилирования Ш выявлены концевые аминокислотные остатки полипептидных цепей с содержанием NH_2 -групп (валин, аланин, глицин, треонин, серин, глутаминовая и аспарагиновая к-ты). Х продукта обработки Ш гидразином установила, что в качестве содержащих COOH -группы концевых аминокислот цепей кератина присутствуют глицин, серин, аланин, треонин. Х позволяет также, выявляя изменения в аминокислотном составе после тех или других обработок, судить о хим. сущности обработок и степени вызываемого ими разрушения Ш. Т. Анцифрова

79929. Применение метода хроматоэлектрофореза для анализа различных морфологических фракций шерсти. Дерминьо (Applications de la «chromato-électrophorèse» à l'analyse de diverses fractions morphologiques de la laine. Derminot J., M-me), Bull. Inst. text. France, 1958, № 72, 69—73 (франц.; рез. англ.)

Комбинированный метод хроматографии на бумаге и электрофореза успешно применяется для анализа морфологич. фракций шерсти и для разделения цистина от цистеиновой к-ты. В частности, установлено, что веретенообразные клетки коркового слоя близки по составу и отличаются только несколько повышенным содержанием аргинина и цистина в паракортексе сравнительно с ортокортексом. Полученные с помощью хроматоэлектрофореза результаты подтверждают и частично дополняют данные обычных хроматографич. исследований.

Т. Анцифрова

79930. Химическая активность кератина. Гхош, Холкер, Спикман (The reactivity of keratin. Ghosh R. C., Holker J. R., Speakman J. B.), Text. Res. J., 1958, 28, № 2, 112—119 (англ.)

Преобладающая аморфная фаза кератина шерсти содержит, в отличие от кристаллич. фазы, более сложные (по составу и величине молекулы) аминокислоты и характеризуется соответственно большей длиной боковых цепей. Образование новых поперечных связей при действии соответствующих реагентов (напр., CH_2O) происходит поэтому именно в аморфной фазе и обычно не сопровождается заметным изменением механич. свойств волокон. Улучшение этих свойств достигается лишь при применении полифункциональных соединений, способных взаимодействовать с большим числом активных групп, расположенных вдоль цепей на коротких расстояниях друг от друга. Наиболее перспективными в этом отношении являются обработки, приводящие к образованию внутри и на поверхности волокон графт-сополимеров (напр., обработки бензохиноном, малеиновым ангидридом и дополнительно производными винила и др.). А. Матецкий 79931. Влияние значения pH на белки и в частности на шерсть. Цан (Der Einfluß des pH-Wertes auf Einweißkörper unter besonderer Berücksichtigung der Wolle. Zahn H.), Z. ges. Textilind., 1958, 60, № 3, 118—123. Diskuss., 123—124 (нем.)

Изменение значений pH шерсти (Ш), как и других белков, оказывает заметное влияние на набухание и физ.-мех. свойства. В кислой среде Ш ведет себя как поликатион, в щел. среде как полианион. Вызываемые щелочами и к-тами при мягких условиях действия изменения Ш электрохим. характера полностью обратимы. Но при увеличении длительности и т-ры обработки возникают и необратимые изменения Ш. Наименьшие повреждения Ш в результате действия кипящих водн. р-ров в течение 1—3 час. обеспечиваются при pH 3—4. К числу необратимых р-ций белков, а также и Ш относится наблюдаемое в условиях pH 7—10, при которых цистеин теряет ионы водорода и переходит в активные анионы, взаимодействие последних с имеющимися дисульфидными связями (в частности, интрамолекулярными) при образовании новых поперечных дисульфидных связей.

А. Матецкий 79932. Прочность одиночных волокон шерсти при различных значениях pH. Затлов (Die Einzelfaserfestigkeit von Wolle bei verschiedenen pH-Werten. Satlow G.), Z. ges. Textilind., 1958, 60, № 6, 206—209 (нем.; рез. англ., франц.)

Важнейшими факторами, влияющими на изменение исходных механич. свойств волокон шерсти при обработке в водн. р-рах, являются pH и т-ра р-ра. Величина работы, требующейся для растяжения волокон на 30% от исходной длины, уменьшается при значениях pH р-ров < 5 и $> 7-8$, что проявляется при 50° в большей степени, чем при 20° . Подобные изменения в результате обработок при pH ~ 5 и $> 7-8$ остаются необратимыми. Изменения, вызываемые кислыми р-рами (pH < 5), после удаления к-ты промывкой устраняются и имеют характер обратимых. А. Матецкий 79933. Сопоставление эластичных свойств химически модифицированных образцов шерсти и новые теоретические данные об ее строении. Линдли (The elastic properties of chemically modified wools and their implications for theories of wool structure. Lindley H.), Text. Res. J., 1957, 27, № 9, 690—695 (англ.)

Механические и хим. испытания образцов шерсти (Ш), подвергнутых обработкам восстановителями, окислителями и этилендибромидом в различных сочетаниях, установили непосредственное влияние на эластичные свойства Ш общего числа и характера содержащихся в ней дисульфидных связей. Полученные результаты рассматриваются как в значительной мере подтверждающие ранее высказанные предположения

о том, что образующиеся при окислении или восстановлении Ш растворимые белки представляют собой циклич. пептиды с мол. в. 8000—10000 (см. РКХМБХ, 1958, 6930) и что эти пептиды связаны друг с другом вдоль длины цепей дисульфидными связями.

А. Матецкий 79934. Взаимодействие шерсти с кислотами. Петер Михалик (Reakcja wełny z kwasami. Peter F. Mihalik B.), Przegl. włókienn., 1958, 12, № 2, 70—74 (польск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Исследовалось влияние объема жидкости и т-ры на р-цию связывания к-ты шерстью. Установлено, что кол-во связанной к-ты зависит от общего кол-ва к-ты, а не от ее конц-ии. При повышенной т-ре идет гидролиз шерсти. В этом случае кол-во связанной к-ты должно быть отнесено к корректированному весу шерсти.

Резюме авторов

79935. Действие на шерсть серной кислоты. I. Влияние концентрации кислоты на изменения гистологического строения. II. Химическое воздействие концентрированной кислоты. Эллиотт, Аскуит, Росон (The effect of sulphuric acid on wool. I—Influence of concentration of acid on the histological attack. II. The chemical attack of concentrated acid. Elliott R. L., Asquith R. S., Rawson D. H.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1958, 74, № 3, 173—176, 176—180 (англ.)

Микроскопические, хроматографич. и хим. исследования образцов шерсти (Ш), обработанных H_2SO_4 при варьировании конц-ии и т-ры р-ров, а также длительности обработки, установили, что при конц-ии р-ров H_2SO_4 до 43,4% происходит гидролитич. разрушение Ш и обнаруживается сегментация волокон. Более конц. (43,4—81,3%) р-ры H_2SO_4 вызывают быстрое разрушение Ш без проявления сегментации, сопровождаемое повышением содержания амидного азота в обработанной Ш. По-видимому, последнее изменение связано с переходом аргинина в цитруллин, а затем при происходящем гидролизе в орнитин. При повышении конц-ии H_2SO_4 до 90—98% наблюдается удаление чешуек, постепенное растворение коркового слоя, а также присутствие в примененном для обработки р-ре к-ты значительных кол-в полипептидов. Действие еще более конц. р-ров сопровождается окислением Ш при переходе в р-р цистеиновой к-ты. Повышение т-ры во всех случаях ускоряет разрушение Ш. Разрушению подвергается в первую очередь чешуйчатый слой, в котором выявлено присутствие значительного числа свободных OH-групп, что может быть связано либо с преимущественным содержанием аминокислотных остатков серина и треонина, либо с наличием полисахаридов. По удалении чешуйчатого слоя происходит постепенное растворение Ш, сопровождаемое медленным сульфированием аминокислот, содержащих бензольные кольца.

А. Матецкий 79936. Загрязнение шерсти хлорофиллом и его влияние на прочность окраски шерсти к свету. (Chlorophyll contamination of wool and its effect on the lightfastness of dyed shades.—), Amer. Dyestuff Reporter, 1958, 47, № 4, P118—P124 (англ.)

Причиной часто наблюдаемого резкого и быстрого изменения в сторону покраснения светлых окрасок на шерсти (Ш), окрашиваемой в волокне, является присутствие загрязнений, содержащих хлорофилл (I). Наличие I на Ш может быть связано с присутствием остатков экскрементов, сохраняющих I растительной пищи без изменений, с содержанием репья, а также с загрязненностью. используемой в произ-ве воды, разнообразными микроорганизмами, несущими I. Разработан метод выявления партий Ш, содержащих избыточные кол-ва I, создающие опасность получения непродных окрасок при крашении Ш в светлые цвета.

Метод основан на спектрофотометрич. исследовании спирт. вытяжек из Ш. Выявлено, что I присоединяется к Ш в кислых, но не в щел. р-рах. Поэтому необходимо обеспечить удаление I из Ш до крашения, проводя для соответствующих партий Ш более интенсивную, чем обычно, предварительную подготовку (усиленное механич. разрыхление и промывку с увеличением обмена воды). Хорошие результаты в этой части дает также карбонизация Ш с последующей обработкой NaHSO_3 . А. Матецкий

79937. Синтетические волокна и их облагораживание. XXIII, XXIV. Волокна из сополимеров винилиденхлорида и винилхлорида, полимеров винилхлорида, винилацетата, винилового спирта и тетрафторэтилена. XXV, XXVI. Поливиниловые спирты и их применение в текстильной промышленности. XXVII, XXVIII. Полиэфирные волокна: териталь, териллен, дакрон, тергал, диолон. Поцца (Le fibre sintetiche e la loro nobilitazione. XXIII, XXIV. Fibre di copolimeri di cloruro di vinilidene e cloruro di vinile, di cloruro di vinile, di acetato di vinile, di alcool polivinilico e di tetrafluoroetilene. XXV, XXVI. Gialleoli polivinilici e le loro applicazioni nell'industria tessile. XXVII, XXVIII. Le fibre poliestere: terital, terylene, dacron, tergal, diolene. Pozza G. (Iolom o). Fibre e colori, 1957, 7, № 7, 241—245; № 8, 277—279; № 9, 321—326; № 10, 363—368; № 11, 390—403; № 12, 439—445 (итал.)

Обзор. Сообщение XX см. РЖХим, 1958, 38385.

А. Матецкий

79938. Несминаемость тканей. 2. Распределение напряжений в пряже при изгибе ткани. Го, Судзук (Go Yukichi, Suzuki Megumu), Кобунси кагаку, Chem. High. Polym., 1956, 13, № 140, 507—518 (японск.; рез. англ.)

Силы, противодействующие изгибу ткани, зависят от деформации одиночных волокон, образующих пряжу, из которой изготовлена ткань. Поэтому следует учитывать деформации как изгиба, так и кручения при малых деформациях до предела упругости и при больших деформациях также и в области пластич. изменений. Сложность конструкции тканей заставляет рассматривать не только вязко-эластичное поведение волокон, но и возникающие суммарные силы трения отдельных нитей, являющиеся важным фактором. Их подсчет очень сложен, так как силы трения изменяются вдоль длины нитей (Часть 1 см. РЖХим, 1957, 69924).

Н. Цветков

79939. Влияние вытяжки основной пряжи в шлихтовании на усадку штапельной ткани. Оников Э. А., Текстильн. пром-сть, 1958, № 4, 26—28

Происходящая в процессе замочки и сушки релаксация устраняет утонение пряжи, вызываемое вытяжкой ее (2—6%) на шлихтовальной машине. Величина этой вытяжки определяет степень дополнительной деформации пряжи в качестве.

А. Матецкий

79940. Способ расклихтовки текстильных изделий. Илич (Jedan način za odstranjivanje skroba iz tekstilnog materijala. Ilić Branko), Tekstilna ind., 1957, 5, № 6-7, 208—209 (сербо-хорв.)

Для расклихтовки текстильных изделий рекомендуется применять ферментативный препарат диастафор при конц-ии р-ра 1—1,5% и т-ре, подбираемой экспериментально.

З. Бобырь

79941. Современные методы отварки и белины хлопчатобумажных тканей. Кылчиштов (Съвременни методи за изваряване и избелване на памучни тъкани. Кълчишов С. т.), Лека промишленост, 1957, 6, № 4, 18—22 (болг.)

Обзор (применяемые методы, аппаратура и хим. ма-

териалы, непрерывные методы; применение NaClO_2). Библ. 4 назв.

З. Бобырь

79942. Способ Сольвей белины активированной перекисью водорода. Стилл, Роджерс (Solvay activated hydrogen peroxide bleaching process. Steele William R., Rogers S. M.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 25, P965—P967 (англ.)

Способ комбинированного гипохлоритно-перекисного белины, разработанный фирмой Сольвей, хотя и требует некоторых капитальных затрат, более экономичен сравнительно с хлоритным и перекисным способами. Опаленную, расклихтованную и обработанную NaOH ткань в течение 1 мин. пропитывают р-ром, содержащим 1—4 г/л NaClO , полученного насыщением NaOH хлором, отжимают до остаточного содержания р-ра 100%, выдерживают при т-ре $\sim 20^\circ$ в течение 10—20 мин. и без промывки отбеливают р-ром, содержащим H_2O_2 , Na_2SiO_3 и NaOH . В результате протекания р-ции $\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + 2(\text{O})$ расход H_2O_2 и вспомогательных в-в при этом снижается на $\sim 50\%$, белизна и гигроскопичность ткани по сравнению с достигаемыми при обычном процессе перекисного белины улучшаются, а склонность ткани к пожелтению и повреждению целлюлозы несколько уменьшаются. Установлено, что вылеживание ткани, пропитанной р-ром NaClO , даже в течение 1—3 час. не приводит к серьезным повреждениям, и что продолжительность обработки ткани р-ром H_2O_2 может быть без заметного ущерба для белизны сокращена до 30 и даже 15 мин.

В. Штуцер

79943. Белины перекисями. Брассар (Peroxide bleaching. Brassard H. à.), J. Text. Inst., 1955, 46, № 1, T. 64 (англ.)

79944. Из практики применения оптических белителей. Шлахтер, Уль (Praktische Erfahrungen mit optischen Aufhellern. Schlachter A., Uhl O.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, 84, № 1, 3—7 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор (влияние оптич. белителей (Б) на изменение цвета выстиранной белой ткани, влияние Б на изменение цвета окрашенной (в основном индантеновыми красителями) ткани; причины неравномерного действия Б на ткань (образование пятен); влияние жесткости воды и содержания в ней Fe на эффект белины; проблемы применения Б при стирке тканей из синтетич. волокон различного происхождения; техника ввода Б в порошкообразные моющие средства и мыла; стойкость мыл и их отдушек в присутствии Б.)

Н. Гарденин

79945. Мойка шерсти и промывка шерстяных и полшерстяных тканей. Милер (Industrijsko pranje i čišćenje vune i poluvune. Miler Jaroslav), Tehn. pregl., 1957, 9, № 4, 148—151 (сербо-хорв.; рез. итал., англ., нем., франц.)

Обзор (теория процесса, применяемое оборудование и моющие в-ва; сопоставление практич. результатов с теоретич. данными). Библ. 3 назв.

А. Матецкий

79946. К вопросу о мойке шерсти. Буваль (A propos du lavage des laines. Bouval Christian), Ind. text., 1958, № 855, 91—93 (франц.)

Приведено описание разработанного в Швеции метода мойки шерсти с использованием взамен воды. моющих р-ров органич. жидких в-в (минер. масла, керосина). Даны схемы установки. Преимущества метода: сохранение рыхлости шерсти, предупреждение закатывания и свойлачивания волокон, обеспечение лучших технологич. свойств.

А. Матецкий

79947. Мойка шерсти в нейтральной среде. Хансен (Scouring grease wools neutral. Hansen E. C.), Amer. Dyestuff Reporter, 1958, 47, № 5, P155—P156, P159 (англ.)

Лабораторными и производственными опытами по-

казано, что мойка шерсти в нейтр. среде с помощью неионогенных препаратов типа производных алкил-фенолов и продуктов конденсации окиси этилена может проводиться в обычно принятом оборудовании и является эффективной в технологич. и экономич. отношениях. Лучшие результаты дает препарат на основе нонилфенола с содержанием 10,5 молей окиси этилена. Разработаны режимы для различных вариантов мойки, отличающиеся использованием более высоких (до 55—60°) значений т-ры, чем при обычной мойке. В связи с устранением цел. повреждений шерсти, мытая в нейтр. среде, получается более мягкой и пушистой сравнительно с мытой по обычным способам. При регенерации шерстяного жира из сточных вод при новом методе получается более темный по цвету продукт, но в большем кол-ве, чем при обычной цел. мойке.

А. Матецкий
79948. Новый способ промывки при использовании растворителей. Аткинсон (Solvent scouring; examination of a new process. Atkinson G. L.), Wool Rec. and Text. World, 1958, 93, № 2540, 28—29 (англ.)

Опыт промывки суконных тканей на спец. установке из кислотоупорной стали действием органич. р-рителей (трихлорэтилена) подтвердил эффективность такого метода обработки. Ткань пропускают врасправку непрерывно при скорости 1,8—5,4 м/мин через 3 ванны с нагретым р-рителем, а затем через ванну, в которой р-ритель нагревается водой до т-ры кипения, и подвергают отжиму между валами. Имеющаяся дистилляционная установка позволяет регенерировать р-ритель, потери которого составляют ~ 2%. После обезжиривания ткань промывают на обычных жгутовых барках, но при снижении в 2 раза длительности этого процесса и значительном уменьшении расхода хим. материалов. Преимущества метода — устранение ряда пороков процесса промывки (запах, сломы, закручивание кромок), а также валки и крашения, удешевление обработки сточных вод и возможность повторного использования регенерируемых жиров и масел.

А. Матецкий
79949. Значение оживки окрашенного волокна для последующего процесса прядения. Плетте (Die Bedeutung der Avivage von in der Flocke gefährdeter Faser für den nachfolgenden Spinnprozeß. Plette H.-H.), Z. ges. Textilind., 1956, 58, № 19, 771—773 (нем.)

Обзор (отличие между замасливанием и оживкой, применяемые материалы; достигаемый эффект в части придания волокнам мягкости, способности образовывать слитный продукт, антистатич. свойств). П. Морыганов

79950. Замасливающие эмульсии — приготовление, применение и методы удаления. Бремме (Erfahrungen auf dem Gebiet der Spinn schmälzen. Herstellung und Anwendung von Spinn schmälzen sowie ihre Entfernung. Breme Rolf), Z. ges. Textilind., 1958, 60, № 6, 232—238 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор (применяемые масла и жиры; эмульгаторы; способы нанесения эмульсий; затруднения при промывке и методы их устранения; определение остаточного содержания жира). Библ. 3 назв. **А. Матецкий**

79951. Новые возможности валки волокон животного происхождения или их смесей с другими волокнами. Цукригель (Neuartige Walkmöglichkeiten von animalischen Fasern und Haaren oder deren Mischungen mit Fasern anderer Art. Zukriegel H.), Melliand Textilber., 1958, 39, № 1, 85—88 (нем.)

Современная теория валки построена с учетом следующих свойств волокон шерсти (Ш): наличия чешуек, способности к набуханию, упругости и способности к передвижениям. Чешуйчатость, а также валкоспособность тонкой овечьей Ш выше, чем грубой. Волокна козьей, заячьей и кроличьей Ш, вследствие

низкой чешуйчатости и пониженной способности к набуханию, имеют низкую валкоспособность. Для повышения валкоспособности Ш этих видов применяют спец. програвы. Вспомогательные в-ва применяют для валки в щел. среде, но при этом не исключается опасность потери прочности и неравномерности усадки изделия. Применение алкилоламинов, особенно триэтанолamina, при pH 7—10 обеспечивает высокое качество изделий без повреждения Ш. **Т. Анцифрова**

79952. Зависимость валкоспособности волокон животного происхождения от значения pH валочных растворов. Фрöhlich (Die Abhängigkeit des Walkvermögens tierischer Haare vom pH-Wert der Walkbäder. Fröhlich H. G.), Z. ges. Textilind., 1958, 60, № 5, 185—187. Diskuss., 187 (нем.)

Валка относится к числу процессов мокрой отделки, на протекание которых непосредственное влияние оказывает значение pH среды. Скорость процессов усадки и образования фильца зависит от pH применяемых р-ров. При валке в щел. среде применяют т-ру до 40°, а при использовании к-т возможно дальнейшее повышение т-ры, вызывающее еще большее увеличение усадки. **А. Матецкий**

79953. Как избежать пороков в процессе карбонизации. Гачевский (За избегване на грешки при карбонизирането. Гачевски П.), Лека промишленост, 1957, 6, № 4, 13—17 (болг.)

Основными причинами образования пороков при карбонизации являются: неравномерная конц-ия р-ра H_2SO_4 на ткани и образование осадков жирных к-т (из мыла) или сульфатов (из жесткой воды). Необходимо пользоваться для промывки тканей только синтетич. препаратами и р-рами к-ты с возможно меньшей конц-ией (можно заменить к-ту $NaHSO_4$), пропитывать ткань возможно равномернее (добавки выравнивателей), равномерно и возможно полнее отжимать ткань перед сушкой, избегать попадания солнечных лучей и конденсата.

З. Бобырь
79954. Водородные связи и механизм постоянного фиксирования волокон шерсти. Фарнворт (A hydrogen bonding mechanism for the permanent setting of wool fibers. Farnworth A. J.), Text. Res. J., 1957, 27, № 8, 632—640 (англ.)

Обработка в кипящей воде волокон шерсти с разорванными цистинowymi связями придает им такое же постоянное фиксирование (ПФ), как и исходным нормальным волокнам. ПФ, достигаемое при обработке водой или паром, оказывается неустойчивым и тем же повторным воздействиям в условиях превышения на 10—20° т-ры, установленной в процессе ПФ. Кипящие р-ры в-в, являющихся восстановителями, обеспечивают очень быстрое достижение ПФ, так же, как и короткая обработка растянутых волокон (без подогрева) р-ром мочевины с содержанием восстановителя. Полученные результаты указывают, что (вопреки прежним представлениям) основное значение в механизме ПФ имеет разрыв исходных и образование новых водородных связей параллельно с разрывом некоторой части цистинowych связей.

А. Матецкий
79955. Влияние значений pH на протекание процессов обработки шерсти. Цан, Хильдебранд (pH-empfindliche Prozesse der Wollverarbeitung. Zahn H., Hildebrand D.), Z. ges. Textilind., 1958, 60, № 6, 221—227; № 7, 279—282. Diskuss., 282 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор (влияние pH на протекание процессов хранения грязной шерсти, мойки, карбонизации, сушки, крашения, беления, валки, обработки для снижения валкоспособности, ворсования, заварки, обезволаживания шкур животных, разрушения шерсти микроорганизмами; рекомендуемые значения pH, предот-

брашающие или иные повреждения шерсти). Библ. А. Матецкий
79956. Триацетатное волокно и его термообработка. Джек-сон (Triacetate and heat treatment. Jackson T.), Man-Made Text., 1957, 34, № 401, 67—68 (англ.)

Термическая обработка (ТО) триацетатного волокна при 180° повышает прочность окраски дисперсными красителями к стирке и к дымовым газам; ТО при 200° улучшает релаксационные свойства волокна и стабильность линейных размеров; при 220° — повышается т-ра размягчения волокна. Для одновременного улучшения как прочности окраски, так и физ.-мех. свойств волокна рекомендуется т-ра ТО 210°. Кратко описаны различные способы ТО. Н. Абрамова

79957. Красители и методы крашения. Обзор последних достижений. Холл (Dyes and dyeing techniques. Review of recent developments. Hall A. J.), Fibres, 1958, 19, № 3, 71—76 (англ.)

Обзор (красители, химически взаимодействующие с целлюлозными волокнами — проционовые и циба-кроновые; металлосодержащие — иргалановые, циба-лановые, капрациловые, неопалатиновые; основные — деорленовые, серпоновые и их применение для крашения акрилитриловых волокон; роль и значение интенсификаторов — носителей; крашение при т-ре > 100°; непрерывные методы крашения). А. Матецкий

79958. Прочные окраски целлюлозных волокон. Виккерстафф (Fast dyes on cellulosic fibers. Vickerstaff T.), Amer. Dyestuff Reporter, 1958, 47, № 2, 33—38 (англ.)

Проционовые красители (ПК), образуя с ОН-группами целлюлозных волокон (ЦВ) хим. связь (РЖХИм, 1957, 61751; 1958, 10082), дают прочные к мокрым обработкам окраски. При крашении в щел. р-ре протекают две р-ции: 1) фиксация ПК на ЦВ и 2) гидролиз ПК. Гидролиз ПК — р-ция 1-го порядка, а значения ее константы скорости k различны при разных ПК и возрастают с ростом т-ры, pH и конц-ии электролита. Р-ция фиксации не изучалась, так как ее скорость при pH > 10 слишком высока. Для устранения излишних гидролитич. потерь ПК рекомендуется при плюсовочном крашении с запариванием применять готовые р-ры ПК с NaHCO_3 (I), а при отсутствии запаривания I заменять на Na_2CO_3 (II), нанося р-ры ПК и II раздельным плюсованием. Так как при т-ре ~ 20° в присутствии щелочей типа II происходит поверхностное и неравное окрашивание, то аппаратное крашение (АК) следует проводить в две стадии, начиная его в нейтр. р-ре ПК и заканчивая в щел. р-ре. На этой последней стадии степень окрасивания определяется отношением скоростей диффузии и гидролиза. Учитывая близость значений диффузионных коэф. D для исходной и гидролизованной форм ПК, сравнимость значений скоростей диффузии и гидролиза, а также непрерывное понижение в результате гидролиза конц-ии реакционноспособной формы ПК в ванне можно определить кол-во ПК, связанного с ЦВ к моменту равновесия. Для этого вводят в диффузионное ур-ние Хилла для цилиндрич. волокон, включающее понижение наружной конц-ии ПК, эксперим. значения D и k , найденные при изучении диффузии ПК в вискозную пленку. Результаты оказались близкими к эксперим. данным, полученным путем непосредственного окрашивания вискозного волокна. Так как с ростом т-ры скорости диффузии и гидролиза возрастают примерно одинаково, а субстантивность падает, то нейтр. стадию АК следует проводить при пониженной т-ре (~ 20°), а в щел. стадии т-ра может повышаться до 60°, что сокращает время крашения. С ростом pH, мало влияющим на скорость диффузии, резко увеличиваются скорости фиксации

и гидролиза, в связи с чем равновесие в ванне достигается при приемлемом времени крашения лишь при pH > 10,5. pH щел. стадии должно подбираться в зависимости от времени и т-ры крашения, а также от типа ПК. Приведенные данные не охватывают новые ПК марки Н, обладающие меньшей реакционной способностью и большей устойчивостью в щел. р-рах и печатных красках, но требующие тепловой обработки для фиксации на ЦВ.

А. Сенахов
79959. Повышение прочности к мокрым обработкам окрасок прямыми красителями. Холл (Improving the wet-fastness of direct cotton dyes. Hall A. J.), Text. Recorder, 1958, 75, № 898, 66—67 (англ.)

Заметное повышение прочности окрасок прямыми красителями на целлюлозных волокнах достигается при применении четвертичных аммониевых, а также сульфоняевых и фосфоняевых соединений. К числу препаратов этого типа относятся, напр. сапанин KW, фиксанол С, сандофикс В, солидоген В. С., являющиеся катионактивными соединениями, образующими при взаимодействии с анионами красителей труднорастворимые продукты. Некоторые из этих препаратов изменяют оттенки окраски, а также снижают ее прочность к свету. Для устранения последнего недостатка в состав препарата вводят соединения Си или применяют дополнительную обработку солями Си.

Н. Абрамова

79960. Крашение лент для застежек типа молнии. Вильгельм (Das Färben von Reissverschlussbändern. Wilhelm Ernst), Textil-Praxis, 1958, 13, № 1, 70—71, (10) (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Применяющееся крашение прижи для лент названного типа в мотках кубовыми красителями в обычных барках не обеспечивает ровноты и глубины окраски. Разработана дающая значительно лучшие результаты способ крашения ленты, навиваемой на перфорированные патроны, в аппаратах закрытого типа.

А. Матецкий
79961. Оптимальное использование значения pH в процессе крашения шерсти. Дамен (Wie kann der Wollfärber den «optimalen pH-Wert» nutzen? Dahlen Rudolf), Z. ges. Textilind., 1958, 60, № 4, 151—155 (нем.)

Обзор. Библ. 10 назв. А. Матецкий
79962. Влияние значения pH в процессе крашения шерсти металлосодержащими красителями. Шёнпфлюг (Über den Einfluß des pH-Wertes beim Färben von Wolle mit Metallkomplexfarbstoffen. Schön-pflug Ernst), Z. ges. Textilind., 1958, 60, № 4, 147—150 (нем.)

При определении рекомендуемых значений pH красильной ванны следует учитывать не только повреждаемость шерсти (Ш) при крашении, но и свойства применяемых красителей (К) (изменение растворимости при различных pH, выравнивающая способность и др.). Наименьшие повреждения Ш в условиях крашения обеспечиваются при значениях pH 3—4. Исходя из специфич. свойств отдельных групп металлосодержащих К, выявлены следующие наиболее благоприятные значения pH красильных ванн: 1) для комплексов 1:1 с содержанием сульфогрупп (напр., палатиновых К) при крашении с использованием H_2SO_4 1,9—2,2; при крашении с уменьшенным кол-вом H_2SO_4 и добавкой палатиновой прочной соли 0—2,1—2,5; 2) для комплексов 1:1 без содержания сульфогрупп (напр., неопалатиновых К) 2,5—4; 3) при крашении комплексами 1:2 (напр., ортолановыми К) в зависимости от применяемых добавок либо 4—5, либо 5—6, либо 6—7.

А. Матецкий
79963. Новые методы оценки свойств красителей для шерсти. Хиребруннер (Dyeing characteristics of wool dyes. Some new methods of assessment. Hirs-

brunner H. R.), Text. Mercury and Argus, 1957, 138, № 3587, 16, 18; Dyer, 1958, 119, № 1, 23, 24 (англ.)

При применении обеспечивающих высокую прочность окраски металлосодержащих и некоторых кислотных красителей (К) наибольшее значение получают проявления свойств миграции и начальной поверхностной абсорбции. В лабораториях фирмы Гейги разработаны методы и приборы для оценки этих свойств, основанные на сравнительных выкрасках соответственно подобранных образцов шерстяной ткани, а также получения кривых выбора К во времени. Эти методы позволяют уточнить, какую к-ту следует применять для отдельных К, какие К пригодны для совместного использования, а также для введения в ванну при высокой т-ре, и, в частности, выявлять наиболее благоприятные условия для получения ровной окраски иргалановыми К. А. Матецкий

79964. Крашение шерсти в кислой среде металлосодержащими красителями — комплексами 2:1. Касти (Teinture de la laine en milieu acide à l'aide de colorants à complexe métallifère 2:1. Casty R.), Teint. et apprêts, 1957, № 43, 242—246 (франц.)

См. РЖХим, 1958, 13305. А. Матецкий

79965. Крашение белковых волокон образующимися на них нитрозокрасителями. Михайленко П. И., Текстильн. пром-сть, 1958, № 4, 34—38

Разработанный метод образования нитрозокрасителей на белковых волокнах из соответствующих полупродуктов осуществим в производственных условиях на обычном оборудовании и позволяет получать прочные окраски. Прочность окрасок обусловлена участием в-на волокна в происходящем образовании металлосодержащих комплексных соединений. А. Матецкий

79966. Некоторые вопросы из практики крашения шерсти, смесей, содержащих шерсть, и синтетических волокон. Касти (Einige aktuelle Aspekte aus der Praxis der Färberei von Wolle, Wollmischungen und synthetischen Fasern. Casty R.), Z. ges. Textilind., 1957, 59, № 5, 159—163 (нем.)

Доклад на собрании немецких специалистов по крашению в Аугсбурге в 1956 г. (малая прочность к мокрым обработкам окрасок черными хромовыми красителями и способы устранения ее проявлений; методы, позволяющие различать кислотно-хромовые и металлосодержащие красители — комплексы 2:1 и 1:1; изменение оттенков окраски при сухой декатировке; крашение цибалановыми красителями в кислой среде; определение значений pH воды, вытяжек из шерсти; отражение ИК-лучей; крашение смесей шерсти с другими волокнами). А. Матецкий

79967. Крашение смешанных тканей из акрила и шерсти. — (Das Färben von Mischgeweben aus Acrilan und Wolle.—), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1958, 13, № 3, 146—147 (нем.)

Скорость окрашивания акрила (А) и шерсти (Ш) кислотными красителями (КК) принимает близкие значения лишь в условиях т-ры кипения р-ра. Это затрудняет получение на смешанных тканях из А и Ш однотонных окрасок. В связи с этим разработан новый метод крашения, основанный на введении катионактивных препаратов, создающих в заключительной части процесса условия более быстрой миграции КК с Ш на А, чем в обратном направлении. Другой метод предусматривает предварительную обработку ткани р-ром H_2SO_4 при т-ре кипения с последующей промывкой и крашением в присутствии выравнивателя. По 3-му методу стадию начального нагрева проводят в присутствии в красильной ванне препаратов (катионактивного и неионогенного), образующих с КК при более низких т-рах комплексы, проявляющие лишь относительно небольшое сродство к Ш. При дальнейшем нагреве эти комплексы распадаются, но

в этих условиях КК окрашивают оба волокна примерно одинаково интенсивно. Режим такого крашения: в р-р при 50° вводят требующиеся кол-ва вспомогательных препаратов, 10—20% Na_2SO_4 и 4—8% H_2SO_4 ; загружают предварительно замоченную ткань и обрабатывают 10—15 мин.; вводят КК и нагревают в течение 45—60 мин. до кипения. А. Матецкий

79968. Усовершенствования в крашении акриловых волокон. Хачоян, Нидерхаузер (Nouveaux développements dans la teinture des fibres acryliques. Khachoyan J., Niederhauser J. P.), Teintex, 1957, 22, № 12, 909, 911—912, 915, 917—918, 921, 923 (франц.)

Установлено, что прямые красители с содержанием Си в молекуле, а также никромовые (комплексы 1:1) и нейтрихромовые (комплексы 2:1) красители фиксируются акриловыми волокнами в присутствии гидроксиламина или его солей при высокой т-ре (120—130°). При применении вместо NH_2OH других восстановителей окрашивания не происходит. Найдено также, что в указанных условиях может быть использован ряд растворимых и нерастворимых в воде обычных, не содержащих металла прямых и кислотных красителей. Показатели прочности получаемых окрасок высокие. Потеря прочности волокна в крашении не превышает обычной (10—15%). По-видимому, акриловый полимер взаимодействует с NH_2OH , как и простые органич. нитрилы с образованием амидоксимов по схеме: $NH_2OH + R-C\equiv N \rightarrow HON=C(NH_2)R$. Это подтверждается результатами ряда проведенных хим. и спектрографич. (в ИК-лучах) исследований обработанных и окрашенных в различных условиях волокон. О. Славина

79969. Крашение акриловых волокон. Эдуарде (The dyeing behaviour of acrylic fibres. Edwards H. D.), Man Made Text., 1958, 34, № 404, 66, 68 (англ.)

В зависимости от характера в-в, введенных в состав акрилонитриловых волокон (АВ) для придания им способности к взаимодействию с красителями (К), АВ проявляют сродство либо к кислотным, либо к основным К. Высокая прочность к свету окрасок АВ основными К стимулировала появление за последние годы ряда К этой группы (астроновых, базакриловых, деорленовых, максилонных, севроновых), но многие из них (особенно желтые и голубые) снижают прочность к свету при смешении друг с другом. Дисперсные К дают ровные окраски средней глубины с хорошей прочностью к свету. Крашение в волокне, в пряже и ленте осуществляется в обычной аппаратуре, но при снижении давления жидкости в целях устранения чрезмерных деформаций волокон. После крашения в полотне необходимо медленное охлаждение во избежание появления заломов. При крашении смесей АВ с шерстью сначала при pH 4—6 окрашивают АВ основными К, а затем в нейтр. р-ре шерсть соответствующими кислотными К. В. Штупер

79970. Крашение акрилатных волокон; крашение волокна куртелл. Мелдрум, Уорд (Dyeing acrylic fibres; pack-dyeing Courtelle. Meldrum K., Ward J. S.), Dyer, 1957, 118, № 7, 504—505 (англ.)

Высокополимерное соединение, образующее волокно куртелл (К), содержит кислотные группы в кол-ве, достаточном для значительного взаимодействия с основным красителем. В открытых аппаратах при 85—100° в течение 2—3 час. достигается интенсивное окрашивание К при pH 4—5. Для получения ровных окрасок следует начинать крашение при pH 3—3,5, доводя затем (по достижении кипения) pH до 5 (добавлением CH_3COONa). К окрашивают в виде штапельного волокна, сливера, ленты или пряжи в мотках в аппаратах паковочной системы. Н. Абрамова

79971. Крашение и отделка орлона в производственных условиях. Паркер (Mill procedures for dyeing and finishing «Orlon». Parker F. G.), Text. Manufacturer, 1958, 84, № 997, 41—42 (англ.)

Орлон на ф-ках трикотажной пром-сти окрашивают в виде волокна, топса, ленты, пряжи или полотна преимущественно дисперсными и основными красителями. После крашения изделия обрабатывают препаратами, напр., авитеком NA для придания мягкости и поппо LV40 для придания антистатич. свойств. Штучные изделия загружают в красильную ванну в спец. мешках из полиэфирных волокон.

Н. Абрамова

79972. О новых достижениях в области крашения дралона и его смесей с другими волокнами. Вюрц (Über neuere Entwicklungen beim Färben von Dralon und dessen Mischungen mit anderen Textilfabrikaten. Würz Albrecht), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1957, 7, № 10, 712—717 (нем.)

Дралон (Д) синтетич. волокно типа орлон 42 красят в светлые и средние цвета дисперсными красителями (К) и во все цвета новыми основными (астрало-выми, дреолиновыми, севроновыми и базакриловыми) К. Базакриловые К прочно окрашивают Д при 95—100° в слабокислой ванне (pH > 4), содержащей 1—2% H_2SO_4 и 10—20% Na_2SO_4 или 3% CH_3COOH и 0,3% CH_3COONa . В ванну, содержащую эти хим. материалы, вводят К при 50—60°, повышая т-ру до 75—90° в течение 8—15 мин. и от 90° до 99—100° в течение 30 мин. Так как эти К чувствительны к металлам, барки должны быть облицованы керамикой (пластмассами) или изготовлены из нержавеющей стали. Описаны также методы использования базакриловых К для крашения смесей Д с шерстью, перломом и целлюлозными волокнами.

В. Штуцер

79973. Крашение дайнеила. Крамриш (Dyeing of dynel. Kramrisch B.), Fibres, 1958, 19, № 3, 79—80 (англ.)

Для промывки изделий из дайнеила (Д) (сополимер 60% хлорвинила и 40% акрилонитрила) применяют немоногенные препараты ультравон J. F. или инвадин J. F. C. (1,5% от веса Д, 10 мин., 70°). Беление этих изделий лучше всего производить, применяя смешанный р-р (в вес. ч.): $NaClO_2$ 1,3; $Na_4P_2O_7$ 1,3; ультравон JH 1; воды 100; HNO_3 (70%-ной) 2,6 в течение 1 часа при 95°. Для крашения применяют преимущественно дисперсные, напр. цибакетовые красители. Восстановление блеска, снижающегося при крашении, достигается путем термич. обработки (15—20 мин., 100—115°) или обработки кипящим 2%-ным р-ром Na_2SO_4 (15—30 мин.).

А. Матецкий

79974. Крашение волокна зефран и содержащих его смесей. Мессер (Dyeing of Zefran and blends containing zefran. Messer A. S.), Amer. Dyestuff Reporter, 1958, 47, № 3, P84—P92 (англ.)

Особенности хим. состава нитрильного волокна зефран (З) значительно расширяют возможности его крашения. З окрашивается красителями (К): кубовыми, нерастворимыми азо, сернистыми, прямыми, а также металлосодержащими кислотными типа прагланов в условиях, близких к применяемым при использовании этих К для целлюлозных или белковых волокон. Это позволяет проводить крашение смесей З с другими волокнами по обнованному методу при соответствующем подборе К, вспомогательных, резервирующих в-в и условий т-ры. Возможно также применение поточных методов крашения. Не вызывает затруднений и печатание изделий, содержащих З, при использовании К кубовых и нерастворимых азо.

А. Матецкий

79975. Крашение и отделка изделий из акрила и его смесей с другими волокнами. Ланг (Ueber das

Färben und Ausrüsten von Acrilan für sich und in Mischung mit anderen Fasern. Lang R.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1958, 13, № 3, 173—177 (нем.)

Обзор (применение красителей основных, дисперсных, кислотных, металлосодержащих, кислотно-хромовых, кубовых; беление действием $NaClO$ в кислой среде; необходимость устранения натяжения в процессах обработки). Библи. 3 назв.

А. Матецкий

79976. Печатание тканей нерастворимыми азокрасителями. Части III—VI. Лудовичи (Stampa dei tessuti con le combinazioni naftoliche. Ludovici Renato), Fibre e Colori, 1957, 7, № 7, 247—250; № 8, 281—286; № 9, 329—331; № 10, 371—376 (итал.)

III. Даны рецепты и режимы печатания диазотоллами разных фирм (рапид-прочными красителями, цитазинами, цибакенами, тиногенами, рапид-бренд-аминами).

IV. Дана характеристика свойств красителей типа диазминолов (рапидогенов) разных фирм, рецептуры смесовых красителей, режимы печатания.

V. Даны рецепты приготовления печатных красок, методики с применением $NaOH$ и проявителя N.

VI. Даны методы печатания целлюлозных волокон нерастворимыми азокрасителями, проявляемыми в нейтр. среде (рапидазолы фирмы ИГ, цитазены — фирмы АКНА, фоторапиды — фирмы Сэн-Дени, нейтрогены — фирмы Франколор и рапидогены N — фирмы Байер). Часть II см. РЖХим, 1958, 41986.

И. Фодиман

79977. Способ повышения скорости фиксирования красителя при печатании шерстяной ленты по методу вигуре. Делменико (Mélange or vigoureux printing of wool: a method for increasing the rate of dye fixation. Delmenico J.), Text. Res. J., 1957, 27, № 11, 899—912 (англ.)

Введение в состав печатной краски спец. р-рителей, напр. бензилового спирта, значительно повышает скорость фиксации красителя и глубину окраски. Эффект ускорения фиксации достигается также за счет повышения давления пара (при применении насыщ., но не перегретого пара, оказывающего обратное влияние). В состав печатной краски вводят: красители (кислотные или металлосодержащие) 20—80 г/л; CH_3COOH 30 мл/л; загуститель (солвитоза H4M) 40 г/л; бензиловый спирт 50—100 мл/л, а при применении кислотно-хромовых красителей еще CrF_3 30—60 г/л и неовадин AN 5 мл/л. В большинстве случаев достигается сокращение длительности запаривания до нескольких минут вместо обычно требующихся 1—2 час. Микроисследов. исследованиями выявлено, что при новом методе достигается более глубокое и равномерное прокрашивание, чем при обычных режимах. А. Матецкий

79978. Придание тканям водоотталкивающих свойств в процессе обработки синтетическими смолами.

Хильшер (Die wasserabweisende Ausrüstung in der Hochveredlung. Hilscher H.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1958, 13, № 1, 27—31 (нем.)

Распространению обработок целлюлозных тканей (Т) мочевино- и меламиноформальдегидными смолами способствовали результаты исследований, показавших, что связанное с этими обработками снижение прочности Т устраняется при надлежащем выборе более прочных исходных Т с применением надлежащих методов прядения и ткачества. Придание обработанным смолами Т водоотталкивающих свойств способствует дополнительному улучшению потребительских свойств Т. Ранее применявшиеся обработки Т мылом и $(CH_3COO)_3Al$ — по двухванному методу, а также парафиновой эмульсией и солями Al устарели. Значительно более эффективно применение четвертичных аммониевых оснований, при нагревании расщепляющихся и реагирующих с целлюлозой (Ц)

(зелен PF, желан, цероль WB). Другой метод использует производные этиленмочевины (применит VS), которые реагируют с Ц в условиях сушки и придают Т особую мягкость, а также способность легко отмыться от чернильных и других пятен. Для обработки изделий из шерсти и синтетич. волокон особенно пригодны хромсодержащие комплексы на основе алифатич. оксикислот, способные к конденсации с образованием макромолекул (квилон, квинтолан, фоботекс СР). Применяют также алифатич. производные термофиксируемых смол (фоботекс FT) и силиконы (перлит SI и др.). Последние придают исключительные водоотталкивающие свойства и выдерживают химич. обработку, но нестойки к щел. обработкам. Новейшими препаратами являются перфторпроизводные органич. соединений (скотчгард), одновременно придающие Т водо- и маслоотталкивающие свойства. Из числа этих в-в должны выбираться те, которые совместимы в одной ванне с применяемыми для пропитки смолами. Кроме того следует учитывать стойкость избранных в-в к хим. воздействиям при последующих технологич. обработках и при эксплуатации Т. Методы оценки водоотталкивающих свойств основаны на орошении водой образца Т, помещенного под углом в 45° к струе воды, после чего определяется процент удержанной Т влаги, кол-во воды, протекшей через Т, и число капель, удержавшихся на внешней поверхности Т. В. Штуцер

79979. Новые силиконовые эмульсии для текстильной промышленности. Эндерс, Нейвирт (Neue Silikonemulsionen für die Textilindustrie. Enders H., Neuwirth H.), Melland Textilber., 1958, 39, № 1, 80—85 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор (химия кремнийорганич. соединений, силиконовые эмульсии, свойства, технология применения). Библ. 23 назв. Н. Абрамова

79980. Отделка штапельных тканей. Элöd (Veredlung von Zellwollgeweben. Elöd E.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1958, 8, № 2, 110—115 (нем.)

Обзор (внутреннее строение, сорбционные свойства, набухание целлюлозных волокон; обработки синтетич. смолами, силиконами; крашение проционовыми и цибакроновыми красителями). Библ. 31 назв. Н. Абрамова

79981. Нетканые текстильные изделия. Бюзлен (Les tissus non tissés. Buzelin A.), Teintex, 1958, 23, № 4, 245, 247—248, 251, 253—254, 257, 259—260, 263 (франц.)

Обзор (способы изготовления, ассортимент, назначение, перспективы дальнейшего развития). Библ. 36 назв. А. Матецкий

79982. Низкозамещенная Na-карбоксиметилцеллюлоза и ее свойства как аппретуры для текстильных изделий. Петропавловский Г. А., Васильева Г. Г., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 12, 1832—1837

Исследование способов получения и свойств низкозамещ. Na-карбоксиметилцеллюлозы (I) показало, что применение созревания щел. I после этерификации, а также метода замораживания при растворении I способствует значительно уменьшению вязкости щел. р-ров I и увеличению их конц-ии до 6—8%. Нанесение таких р-ров на ткани в процессе аппретирования позволяет получать значительно более устойчивый к стирке аппрет сравнительно с крахмальным, причем устойчивость аппрета тем выше, чем выше степень полимеризации I и конц-ия его в р-рах и чем ниже степень замещения (γ). А. Матецкий

79983. Распознавание химических повреждений шерсти. Хауфф, Бомонт, Кёпке, Нильсен (Recognition of chemical damage in wool. Houff W. H., Beaumont R. H., Körke Vibeke, Nils-

sen Bailli), J. Soc. Dyers and Colourists, 1958, 74, № 2, 89 (англ.)

Авторы отмечают, что метод применения хроматографии на бумаге для выявления хим. повреждений шерсти был описан ими ранее опубликования аналогичной работы Кёпке и Нильсена (см. РЖХим, 1958, 31164, 31165). Последние в своем ответе указывают на наличие ряда отличий в результатах названных работ.

79984. Границы применения показателей значений pH в шерстяной промышленности. Хартунг (Grenzen der Anwendung von pH-Werten in der Wollindustrie. Hartung K.), Z. ges. Textilind., 1958, 60, № 5, 184—185 (нем.)

Измерение значения pH получило широкое распространение в технич. контроле шерстяной пром-сти. На основе массовых измерений установлены, напр., значения pH р-ров в процессах мойки шерсти 10—10,5; беления действием H₂O₂ 8—9; водн. вытяжек из шерсти: мытой 7,5—7,8; замасленной ленты 8,3—8,4. Следует учитывать, что значения pH дистилл., водопроводной, конденсационной и умягченной по разным способам воды отличны друг от друга и должны определяться в каждом случае предварительно. Большую помощь оказывает измерение pH при крашении.

79985. Абсолютный метод определения содержания в мытой шерсти растительных примесей. Харнер (An absolute method for the determination of vegetable matter in scoured wool. Harker R. P.), J. Text. Inst. Trans., 1958, 49, № 5, 227—231 (англ.)

Разработан и опробован способ определения содержания в мытой шерсти (Ш) растительных примесей (репы и др.), отделение которых от Ш производится флотацией при t-ре 100° в смеси (в объеме ч.) CCl₄ 8; ксилола 2; этанола 1. При использовании специально сконструированного прибора обеспечивается получение результатов с точностью ± 0,5% при длительности испытания в несколько часов. Пользуются средними пробами Ш (навески 10 г), подвергаемыми предварительно тщательному измельчению на спец. механ. приспособлении. А. Матецкий

79986. Определение относительного содержания вискозного волокна и хлопка в смешанной пряже и тканях при использовании раствора цинката натрия. Армфилд (The determination of viscose rayon and cotton in blend yarns and fabrics using sodium zincate solution. Armfield W.), J. Text. Inst. Trans., 1957, 48, № 12, 503—505 (англ.)

Разработан метод колич. разделения вискозного волокна (ВВ) и хлопка (Х), сходный с методами Гейма (Heim O., Anal. Chem., 1950, 22, № 2, 360) и Хаулетта и Уркварта (Howlett F., Urquart A. R., J. Text. Inst., 1938, 29, T 43), но более простой в применении. Метод основан на растворимости ВВ в р-рах Na₂ZnO₂ и применении, если текучесть медно-аммиачного р-ра X ≤ 14, что обычно соблюдается. Для приготовления исходного р-ра растворяют 180 г NaOH в 180—200 мл дистил. воды и добавляют 80 г ZnO постепенно при непрерывном размешивании. Нагревают р-р почти до кипения до получения прозрачной или слегка мутной жидкости, охлаждают, разбавляют водой до 500 мл, отфильтровывают через стеклянный фильтр № 3 и хранят в хорошо закупоренной склянке. Рабочий р-р готовят для всех анализов данного дня разбавлением 1 объема исходного р-ра двумя объемами воды. Он должен быть 3 н. по NaOH и иметь отношение NaOH:ZnO по весу 2,25. Для выполнения анализа очищ. образец разрезают на кусочки размером 25 мм и выдерживают для доведения до определенной влажности. Отвешивают образцы 0,5 г для анализа и 0,5—1,0 г для определения влажности. Образец загружают в

жонич. колбу на 250 мм, добавляют 75 мл рабочего р-ра Na_2ZnO_2 и помещают на 20 мин. в аппарат для встряхивания. После этого отфильтровывают через взвешенный стеклянный фильтр № 1, отсасывают жидкость с фильтра, переносят образец снова в колбу и в течение 5 мин. встряхивают его с 10 мл аммиака, уд. в. 0,880, разбавленного 40 мл дистил. воды. Затем отфильтровывают через тот же стеклянный фильтр, смывая волокна X водой, имеющей т-ру 70–90°, промывают волокна X на фильтре сначала водой той же т-ры; потом 50 мл 5%-ной CH_3COOH при 60–70° и, наконец, водой при 70–90°, применяя в конце вакуум. Промытые волокна X высушивают на фильтре при 110°, взвешивают вместе с фильтром и рассчитывают результаты, увеличивая процент X в 1,04 раза в случае исходного необработанного и в 1,02 раза в случае отбеленного X. Проверка подтвердила высокую точность метода. В. Штуцер 79987. Прочность тканей к надрыву. Стил (The tear strength of fabrics. Steele Richard), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 9, 329–335 (англ.)

Для оценки прочности тканей к надрыву (ПН) или раздиру применяют: 1) Трапециальное испытание (для образца в виде симметричной трапеции с надрезом по короткому основанию, зажатого непараллельными сторонами в параллельные тиски; определяют среднее усилие, требующееся для раздира образца по надрезу). 2) Испытание по Эльмендорфу (образец в виде прямоугольной полоски надрезают по середине его короткой стороны, и один из образовавшихся концов закрепляют в неподвижные тиски, а другой — соединяют с маятниковым прибором в его наибольшем отклонении; о ПН судят по замедлению движения маятника). 3) Испытание «язычками» (получившиеся в результате надреза «язычки» образца закрепляют в тиски обычной разрывной машины, проводя испытание при малой скорости. ПН характеризуется величиной нагрузки или работы, затраченной на раздира образца). ПН зависит главным образом от прочности на разрыв и деформируемости материала. Указанные методы испытания ПН по-разному отражают эти факторы. Это позволяет пользоваться ими для оценки свойств ткани до и после различных обработок. Метод 3-й более чувствителен к фактору деформации, метод 2-й менее, а 1-й вовсе не чувствителен; но все методы в равной степени чувствительны к изменению прочности на разрыв. Выявлено, что четвертичные аммониевые соли с длинноцепным алкилом, применяемые для придания мягкости, увеличивают ПН при испытании по методу 3-му, но мало меняют прочность на разрыв. Предконденсаты аминокластов, реагирующие с волокном, снижают как прочность к разрыву, так и ПН по всем трем методам. Поверхностно отлагающиеся смолы могут изменять ПН как в сторону увеличения, так и уменьшения в зависимости от их свойств, структуры ткани и метода испытания. З. Панфилова

79988 П. Эмульсии для шлихтования основ, содержащие катионный оксиацетат. Фаркас (Emulsions for warp sizing containing cationic hydroxyacetate. Farkas Roland Z.) [Texize Chemicals, Inc.]. Пат. США 2757097, 31.07.56

Высококачественные шлихтовальные составы могут быть получены при использовании катионных оксиацетатов белка (I) в качестве эмульгаторов. I получают при нагревании воды, суспензии нерастворимого в воде белка (напр., казеина, белка сои и др.) с гликолевой к-той при 60–82° до полного растворения. Из полученного р-ра при охлаждении до ~ 20° выделяется гелевидный осадок I, вновь легко растворяющийся

при нагревании до 55°. Для получения по этому способу шлихтовальных составов в нагретый прозрачный р-р I вводят эмульгируемые в-ва (жиры, густые эмульсии, TiO_2 , р-ры алкидных смол в растворителях и др., а также соли, предупреждающие образование пены (ZnCl_2 и др.)), после чего полученную смесь тщательно размешивают или пропускают через коллоидную мельницу, а затем смешивают с р-ром крахмала. Пример. 45 ч. казеина или другого белка диспергируют в 345 ч. воды. К смеси добавляют 10 ч. 75%-ного водн. р-ра гликолевой к-ты и нагревают при 72–74° до полного растворения. Кол-во гликолевой к-ты зависит от разновидности взятого белка и должно обеспечивать получение pH 4,2–4,7. Не охлаждая р-р, в него вводят 400 ч. топленого говяжьего сала, размешивают до полного эмульгирования или пропускают через коллоидную мельницу и охлаждают, причем получается гелеобразный осадок. Полученный продукт смешивают с холодным р-ром крахмала. В других приводимых рецептах вместо говяжьего сала рекомендуется вводить рыбий жир (с добавкой к смеси ZnCl_2), двуокись титана, р-ры синтетич. смол в растворителях и др. В. Штуцер

79989 П. Патроны, применяемые при белении пряжи. Лампартер (Garntträger zum Bleichen von Garnen. Lamparter Erich) [Fa. Emil Adolff]. Пат. ФРГ 966293, 25.07.57

Изготовление цилиндрич. или конусообразных патронов, служащих для намотки пряжи, подлежащей белению, и устойчивых к действию NaClO_2 , производят из отверждаемой смолы (предпочтительно этоксилиновой или ненасыщ. полиэфирной). К смоле добавляют стеклянные волокна или стеклянную ткань и другие примеси, улучшающие ее механич. свойства. О. Славина

79990 П. Способ карбонизации волокон и нитей из ацетицеллюлозы в полшерстяных тканях. Герман, Крамер (Verfahren zum Carbonisieren von Fäden oder Fasern aus Celluloseacetat in Halbwollmaterialien. Hermann Theodor, Kramer Bernhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 962634, 25.04.57

При карбонизации полшерстяных тканей с содержанием ацетицеллюлозных волокон рекомендуется вводить в применяемые р-ры H_2SO_4 , алифатич. спирты (в частности изобутиловый спирт), а также надхлорную к-ту. Напр., в карбонизационный р-р вводят (в вес. ч.): на 100 ткани 2 изобутилового спирта и 2 60%-ной надхлорной к-ты. С. Зеликман

79991 П. Усовершенствованный процесс обработки шерсти. Хардинг (Improvements in or relating to the treatment of wool. Harding Arthur Jacob Immins) [Maifoss Ltd]. Англ. пат. 744469, 8.02.56

Для улучшения свойств и повышения мягкости шерсть (Ш) обрабатывают при т-ре ~ 100° и pH < 5,5 в водн. р-ре, содержащем к-ту или аммониевую соль к-ты и водорастворимый продукт конденсации (11К) мочевины или CH_2O с сульфокислотой (или ее солью) ароматич. соединения, причем кол-во ПК в р-ре должно составлять > 0,5% от веса обрабатываемой Ш. Напр., могут быть использованы CH_3COOH , H_2SO_4 , HCl , HCOOH , H_3PO_4 и др. совместно с ПК мочевины или CH_2O с моно-, ди- или трисульфокислотами фенола, крезоло или нафтола. Предусматривается также возможность раздельной обработки (сначала р-ром к-ты или ее соли, а затем р-ром ПК или наоборот). Пример. 50 г промытой шерстяной ткани погружают в 1500 мл водн. р-ра, содержащего 2,5 г 80%-ной CH_3COOH и 1 г эрионала NW (ПК CH_2O с сульфокислотой крезоло) при т-ре ~ 50° и pH 3,8; нагревают

до кипения, обрабатывают в кипящем р-ре 20 мин. и промывают. А. Матецкий

79992 П. Способ аппретирования и шлихтования. Брандгейс (Verfahren zum Appretieren und Schlichten. Brandeis Johann) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1008702, 7.11.57

Способ аппретирования и шлихтования волокнистых материалов конденсатами мочевины или тиомочевины, CH_2O и водорастворимых многоатомных спиртов отличается тем, что применяются такие конденсаты, которые при проведении конденсации в кислой среде этерифицируются еще одним одноатомным спиртом. К полученным продуктам конденсации может быть добавлено в-во кислой р-ции, способствующее отверждению смолы. Пример 1. В 1300 ч. 30%-ного р-ра CH_2O растворяют при размешивании 5 ч. триэтанолamina, 300 ч. мочевины и 300 ч. пентаэритрита. Смесь нагревают до 100° и размешивают при этой т-ре в течение 2 час. Затем воду отгоняют под вакуумом до тех пор, пока т-ра кипения при 20 мм рт. ст. достигнет 70°. При обычном давлении прибавляют 900 ч. этилового спирта и 10 ч. фталевого ангидрида и размешивают 1 час при 90°. Затем отгоняют избыточный спирт до достижения т. кип. 95° и контролируют течение конденсации, приливая по каплям смолу в 20%-ный р-р $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Если р-р соли после взбалтывания со смолой дает слабую муть, то смесь нейтрализуют 18 ч. 20%-ного NaOH и охлаждают. 20 ч. полученного продукта конденсации прибавляют к 1000 ч. 10%-ного р-ра $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и полученной смесью обрабатывают штапельную ткань в течение нескольких минут, после чего ее отжимают до 100%-ного привеса и сушат при 60°. Обработанная ткань приобретает приятный гриф, хорошее наполнение и привес. Пример 2. В 265 ч. 30%-ного CH_2O , содержащего 1 ч. диэтанолamina, растворяют 56 ч. мочевины, 4 ч. тиомочевины и 60 ч. 1,4-бутандиола. Смесь размешивают 1 час при 80°, затем отгоняют воду под вакуумом до достижения т. кип. 75° при 30 мм рт. ст. К сиропообразной массе прибавляют при обычном давлении 80 ч. метилового спирта и 2 ч. маленовой к-ты, р-р размешивают 2 часа при 80° и отгоняют избыточный метанол, все время испытывая поведение р-ра смолы в 10%-ном р-ре $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. После появления мути при этой пробе массу нейтрализуют 4,5 ч. 20%-ного NaOH и продолжают концентрирование ее до достижения т. кип. 102°. 150 ч. полученного продукта конденсации после охлаждения растворяют в 1000 ч. воды и обрабатывают этим р-ром вискозную пряжу в мотках несколько минут при обычной т-ре, отжимают и сушат при 70°, получая высокий эффект шлихтования и упрочнения нитей. О. Славина

79993 П. Способ обработки пряжи из искусственных волокон. Кузен (Procédé de traitement de fils à base de fibres artificielles et produits industriels nouveaux obtenus avec ces fils. Cousin Jacques-Vincent). Франц. пат. 1118151, 1.06.56

Чулочно-вязальные изделия, трикотаж и ткани из филаментарных гладких и блестящих искусств. волокон имеют ряд недостатков, в частности, плохо защищают от холода и тепла, вызывают неприятное ощущение на коже, не обнаруживают требующейся мягкости. Для улучшения свойств этих изделий крученую или некрученую пряжу из филаментарных искусств. акриловых, целлюлозных, поливиниловых, полиамидных волокон пропускают через нагреваемые до 40—260° (в зависимости от титра пряжи) желобчатые цилиндры, причем нити набухают и сокращаются. В случае необходимости эта деформация нитей фиксируется либо в автоклаве под давлением насыщ. или перегретого пара при т-ре от 40 до 260°, либо

без применения пара в нагревательной камере при той же т-ре. Далее нити подвергаются скручиванию и используются для выработки изделий с разнообразными эффектами, обладающих высокой эластичностью и термоизолирующими свойствами. О. Славина

79994 П. Обработка, изменяющая поверхностную структуру полиэфирных волокон. Нюслеин (Verfahren zur Veränderung der Oberflächenstruktur von Polyesterfasern. Nüsslein Josef) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1000778, 27.06.57

Для уменьшения повреждений, причиняемых полиэфирным волокнам в процессе шел. обработки, проводимой согласно англ. пат. 652948 для повышения мягкости волокон, их способности к восприятию красителей и др., в применяемые водн. р-ры щелочей следует вводить полигликоли с мол. весом 4000—5000 или их производные, напр. продукты совместной конденсации лаурилового, стеарилового, олеилового или других алифатич. спиртов или к-т (напр., уксусной, стеариновой, олеиновой и др.) с различными кол-вами окиси этилена (I). Добавление в р-р щелочи этих продуктов в кол-ве 10—25 г/л позволяет снизить необходимую конц-ию щелочи, доводя ее до $\leq 4\%$, что снижает повреждения волокон. Напр., ткань из полиэтилентерефталатных волокон (II), термофиксированных при 170°, обрабатывали 90 мин. в кипящем водн. р-ре, содержащем 25 г/л NaOH и 25 г/л полигликоля. Потеря веса ткани оказалась на 5% меньше, чем при такой же обработке, но без добавки полигликоля. Качество же ткани в части мягкости и способности к взаимодействию с красителями значительно повысилось. В другом случае пряжу из II обрабатывали 30 мин. кипящим водн. р-ром, содержащим 5 г/л NaOH и 2 г/л продукта конденсации олеилового спирта с 8 молями I. Обработка придавала изделиям шелковистость и меньшую сминаемость. В. Штуцер

79995 П. Парфюмированная пряжа (Fil parfumé) [Philibert Vrau & Cie]. Франц. пат. 1136018, 22.05.57

Парфюмированную пряжу в различных паковках получают путем выдерживания в камере, насыщ. душистыми в-вами, смачивания или испарения их перед наматыванием пряжи на бобины, а также плетением аппретурирующими р-рами, содержащими душистое в-во или смесь их и, предпочтительно, фиксирующее в-во: крахмал, воск, смолы, природные или искусств. адициновые соединения и т. п.

О. Славина

79996 П. Способ крашения изделий из полиамидов и полиуретанов. Эйзеле, Федеркиль, Планкенхорн, Целль (Verfahren zum Färben von Gebilden aus Polyamiden und Polyurethanen. Eisele Julius, Federkiel Wilhelm, Plankenhorn Erwin, Zell Robert) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 955858, 10.01.57

Для крашения изделий из полиамидных или полиуретановых волокон в нейтр. или слабосильных р-рах дисперсными красителями применяют красители, которые, хотя и содержат в ароматич. кольце сульфони (или) карбоксильные группы, но в воде практически не растворимы. Пример. 100 г полиамидной ткани окрашивают 1 час при 95° в 3 л водн. р-ра, содержащего 2 г HCOOH и 2 г тонкодисперсного азокрасителя из диазотированного 1-метил-4-аминобензол-3-сульфокислоты и 3'-хлор-4',6'-диметоксанилида-2,3-оксинафтойной к-ты. Н. Абрамова

79997 П. Крашение текстильных волокон. Рошестер, Битти (Dyeing of textile fibers. Rochester Roy M., Beattie John S.) [Deering Milliken Research Corp.]. Пат. США 2779726, 29.01.57

Особенность предлагаемого метода крашения волокон из полимеров и сополимеров акрилонитрила со-

стоит в том, что через применяемый красильный р-р, содержащий кислотные красители и водорастворимую соль Cu (предпочтительно CuSO_4) в кол-ве 40–70% от веса красителя, предварительно в течение ~ 2 час. пропускают переменный электрич. ток. Сила тока зависит от объема водн. р-ра и колеблется в пределах 100–1000 а (обычно 300–500 а) на каждые 475 л р-ра. Весь процесс проводится при т-ре кипения. Пример. В 500 мл воды растворяют красители (в г) порацило-вый темно-зеленый 1; антрахиноновый синий SWF (150%-ный) 0,2; оранжевый RO 0,1; а также CuSO_4 3,0. Р-р подогревают до кипения и погружают в него 2 медных электрода площадью 65 см^2 каждый; между ними пропускают в течение 10 мин. переменный ток частотой 60 гц и силой 10 а, после чего ток выключают и электроды удаляют. За это время pH р-ра снижается с 3,5 до 2,1. В кипящий р-р погружают моток промотой пряжи из штапельного орлона и красят при постоянном помешивании в течение 5 мин. Пряжа приобретает прекрасный черный цвет при хорошем прокрашивании и высокой прочности окраски к стирке. С. Светов

79998 П. Крашение полиэфиры кубовыми красителями. Мекко, Крили (Dyeing of polyesters with vat dyes. Messco Jerry M., Creely Joseph W.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2774647, 18.12.56

Полиэфирные волокна окрашивают кубовыми красителями при значениях pH водн. р-ра 6–8 (предпочтительно 6,5–7,5) и т-ре 100–150°. Для регулирования pH добавляют тетра- или триполифосфат Na. Пример. Полигликоль-терефталатное волокно окрашивают в течение нескольких мин. при 140° и модуле ванны 1:10 в р-ре, содержащем 10% от веса волокна 6,6'-дихлор-4,4'-диметил-2,2'-бис(триафен-индиг), 6% триполифосфата Na и 4% гидросульфата Na. Окисление проводят при кипении в разб. 13%-ном р-ре H_2O_2 с добавкой 1% CH_3COOH . Н. Абрамова

79999 П. Печатная краска и способ печатания тканей при ее использовании. Клейнер, Леман (Printing paste and method of printing textiles therewith. Kleiner Helmut, Lehmann Wolfgang) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2779686, 29.01.57

Для фиксации на ткани и повышения прочности печатной краски в ее состав наряду с пигментом и загустителем вводят соль слабой летучей к-ты (напр. уксусной) и основания, представляющего собой полимер со звеньями, отвечающими общим ф-лам (I) или (II) $[\text{CO}-\text{X}-(\text{CH}_2)_q-\text{N}(\text{R})-(\text{CH}_2)_r-\text{N}(\text{R})-(\text{CH}_2)_s-\text{N}(\text{R})-(\text{CH}_2)_t-\text{X}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_p]$, где $\text{X} = -\text{NH}-$ или $-\text{O}-$; $\text{R} = \text{H}$ или один из низших алкилов; q, r, s, t — целые числа 2 или 3 и p — целое число от 0 до 4. $[\text{Y}-\text{CO}-\text{X}-(\text{CH}_2)_q-\text{N}(\text{R})-(\text{CH}_2)_r-\text{N}(\text{R})-(\text{CH}_2)_s-\text{N}(\text{R})-(\text{CH}_2)_t-\text{X}-\text{CO}-\text{Y}(\text{CH}_2)_u]$ II, где: $\text{X} = -\text{NH}-$; $-\text{O}-$ или $\text{C}-\text{S}$ связь; $\text{Y} = \text{H}$ или $-\text{O}-$, причем только один из радикалов X и Y может быть $-\text{O}-$; R, q, r, s, t имеют те же значения, что и в I; u — целое число от 2 до 4. Для проявления напечатанные изделия обрабатывают водн. р-ром гидроксида или карбоната щел. металла или NH_4OH и подвергают действию т-ры 80–150°. Пример. Полимер основного характера получают из 0,2 моля диэтилентриамина, 0,8 моля γ, γ' -диаминодипропиламина и 1,0 моля гексаметилендиизоцианата. Для приготовления печатной краски берут: 400 ч. 10%-ного р-ра приготовленного полимера в CH_3COOH ; 150 ч. 15%-ной пасты фталоцианина меди и 550 ч. воды. Нагретая напечатанную ткань в течение 5 мин. при 100° получают весьма прочную к свету и стирке печать. С. Светов

80000 П. Способ заключительной обработки цилиндров для гелиографирования и печатных валов (Procédé de finition des cylindres d'héliogravure et des rouleaux d'impression sur tissus) [Matei-Constantin Pruna, Georges Lafeuille et Pierre Lafeuille]. Франц. пат. 1128112, 2.01.57

Способ заключительной обработки рабочей поверхности цилиндров для гелиографирования, печатных валов и листов для покрытия этих цилиндров и валов состоит в электролитич. полировке с использованием их в качестве анода в кислой ванне или для изделий из меди или латуни в ванне с щел. цианидом. Далее может следовать анодная окислительная обработка, во время которой металл покрывается пленкой окиси. Даны многочисленные примеры. О. Славина

80001 П. Метод придания текстильным изделиям водоупорности и огнестойкости. Люксамбур (Process for water and flame proofing textiles. Luxembourg Alexander M. L., de) [John P. Wetherill, Charles M. Trammell and Alexander M. L. de Luxembourg]. Пат. США 2780566, 5.02.57

Большинство известных способов придания тканям (Т) водоупорности и огнестойкости приводят либо к недостаточной прочности к стирке и сухому трению, либо к ухудшению некоторых свойств Т, напр. к повышению их жесткости. Новый метод обработки Т позволяет устранить указанные недостатки. Для обработки хлопчатобумажной Т хаки вводят горячий р-р ацетата свинца (I) (325 г I на 1,89 л воды) в горячий р-р сульфата алюминия (II) (120 г II на 1,89 л воды). В образующуюся мутную смесь добавляют 0,325 г гексаметилентетрамина (III), а оставшийся после просветления полученного р-ра осадок удаляют фильтрованием. В фильтрат погружают обрабатываемую Т и подвергают ИК-облучению в течение 12–25 мин. (в зависимости от плотности Т), что придает огнестойкость. Затем Т извлекают из р-ра и вновь подвергают ИК-облучению для придания водоупорности. Источником ИК-облучения служит ИК-лампа с т-рой нити накала ~ 1400°, что отвечает длине излучаемой волны ~ 1 μ . Приготовление рабочего р-ра и обработка Т должны проводиться в темноте (либо при красном свете). III действует как катализатор (К) при фиксации продукта р-ции (ПР) I и II на Т, происходящей под влиянием ИК-облучения, причем в качестве К могут быть использованы также и другие аминопроизводные (напр., мочевины и этиламины), хотя и с худшими результатами. Достижимый не только внешний, но и внутренний эффект обработки в отношении каждого отдельного волокна Т относится за счет фиксации ПР в порах волокон. Результаты обработки устойчивы к повторной стирке и сухому трению, а обработанная Т не обнаруживает заметных изменений первоначального цвета, мягкости и мех. свойств. Метод может быть распространен на разнообразные изделия из хлопка, льна, шерсти, шелка, искусств. и некоторых синтетич. волокон. А. Сенахов

80002 П. Стабилизация текстильных изделий, содержащих белковые волокна. I. Кайн, Матлин; II. Херунц, Кайн, Матлин (Stabilization of protein-containing textiles. Kine Benjamin B., Matlin Nathaniel A.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2780567, 5.02.57 (Protein-containing textiles and stabilization thereof. Hurwitz Melvin D., Kine Benjamin B., Matlin Nathaniel A.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2780608, 5.02.57

Для уменьшения усадки и валкоиспособности текстильных изделий из белковых волокон (преимущественно шерстяных тканей) их обрабатывают водн. дисперсией водонерастворимого полимера с содержанием $\geq 3\%$ продукта полимеризации мономера (I) общей ф-лы: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{A}-\text{R}-\text{OH}$, где А — атом О или

S, R — алкиленовая группа с прямой или разветвленной цепью, содержащая 2—10 атомов С или радикалы: $-\text{C}_2\text{H}_4\text{AC}_2\text{H}_4-$; $-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{R}')\text{C}_2\text{H}_4-$ и $-\text{C}_2\text{H}_4(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{X})\text{C}_2\text{H}_4-$, где $\text{R}' = -\text{H}$; $-\text{CH}_3$; C_2H_5 или $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$; R^2 и $\text{R}^3 = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$; $\text{X} = \text{OH}$, Cl , Br , I , $-\text{CH}_3\text{SO}_4$. После пропитки ткани высушивают и подвергают термич. обработке (5 сек.—30 мин; т-ра 100—370°). Кол-во наносимого на изделия полимера 1—20% (предпочтительно 3—7,5%) от веса сухого изделия. Применяют, напр., сополимеры из бутилакрилата и: 1) (N-β-оксэтил-N-метил)-аминоэтилвинилового эфира, 2) диэтиленгликольмоновинилового эфира, 3) 5-оксипентилвинилового эфира. После пропитки и высушивания, до термич. обработки ткань дополнительно может быть пропитана CH_2O в присутствии кислого катализатора. Пример. Дисперсию сополимера получают смешением 90 ч. (по весу) n-бутилакрилата и 10 ч. β-оксэтилвинилового тиоэфира в 300 ч. воды с добавкой 6 ч. эмульгатора в виде продукта конденсации окиси этилена (30—50 молекул) и октилфенола. Для ускорения сополимеризации к эмульгированным мономерам прибавляют: 0,3% (от их веса) персульфата аммония, 1% триэтанолamina, 0,06% гидросульфита Na. Сополимеризация заканчивается за ~17 мин., т-ра за это время поднимается с 20 до 46°. Полученную дисперсию сополимера разбавляют до 10%-ной конц-ии, пропитывают ею шерстяную ткань на плюсовке и отжимают. После высушивания (10 мин. при 115°) проводят термич. обработку (10 мин. при 150°). При промывке в течение 5 час. обработанная ткань не обнаруживает усадки. После обработки по варианту при соотношении тех же мономеров 95 ч. и 5 ч. ткань при промывке дала усадку по площади 6% в то время, как площадь контрольного необработанного образца уменьшилась при тех же испытаниях на 63%. Патентом 278'608 для тех же целей и в аналогичных условиях обработки предусматривается применение сополимера, в котором вместо мономера I в тех же кол-вах содержится мономер ф-лы $\text{CH}_2=\text{CRCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$, где R — H или $-\text{CH}_3$, с добавкой (для удешевления) мономеров типа сложных эфиров акриловой, метакриловой или итаконовой к-т и спирта, содержащего алкильный радикал с 1—18 атомами С. С. Светов

80003 П. Способ обработки текстильных изделий, содержащих волокна животного происхождения. Коше (Procédé de traitement de textiles comportant des fibres animales. Kocher Francis) [Etablissements Schaeffer & Cie]. Франц. пат. 1129210, 17.01.57

Для придания улучшенных свойств в части стабилизации линейных размеров, устранения свойлачивания и сообщения мягкости изделия из волокон животного происхождения пропитывают водн. раствором четвертичной соли полихлорметилового эфира (I) с последующим высушиванием при 60—80° и термич. обработкой при 100—130°. К I добавляют буферную соль (напр. CH_3COONa) и иногда в-во, содержащее лабильный водород (поливиниловый спирт, производные целлюлозы, крахмала). Применяют, напр. р-ры с содержанием в 1 л (в г): а) пиридиниевой соли дихлорметилового эфира этандиоля 1-2 (II) 100, CH_3COONa 25; б) II—80, карбоксиметилцеллюлозы 15, CH_3COONa 30; в) II—100, поливинилового спирта 10, CH_3COONa 30.

80004 П. Обработка полиакрилонитрильных волокон этилендиаминном и образующийся при этом продукт. Клейнер, Бреншеде, Байер (Treatment of polyacrylonitrile fiber with ethylene diamine and product resulting therefrom. Kleiner Helmut, Brenshede Willy, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer A. G.]. Пат. США 2758003, 7.08.56

Для повышения прочности при повышенных т-рах вытянутое (или невытянутое) полиакрилонитрильное волокно непосредственно после прядения обрабатывают ~1 час в кипящем этилендиамина, а затем подвергают короткой термич. обработке при 170—240°. Пример. Невытянутое волокно, полученное из сополимера, состоящего из 95 ч. акрилонитрила и 5 ч. винилацетата, с остаточным содержанием 5—10% диметилформамида, обрабатывают в этилендиамина 3 часа при т-ре ~20°. После промывки водой и сушки при 40° волокно подвергают 6-кратной вытяжке и термич. обработке (3 сек. при 200°). Полученное волокно проявляет средство к кислотным красителям и прочность на разрыв при 200° в 6 раз большую, чем у необработанного волокна.

Н. Абрамова
80005 П. Способ обработки нитей пряжи, лент тканей, трикотажа и др. Людewиг (Verfahren zur Behandlung von Fäden, Drähten, Bändern, Geweben, Gewirken usw. Ludwig Hermann). Пат. ГДР 13364, 22.06.57

Для придания повышенной жесткости при сохранении прочности и эластичности нити пряжи, ленты, трикотажа и др. изделия обрабатывают сначала синтетич. линейными полиамидами, наносимыми на них расплавленный смешанный полиамид (иногда с добавкой фенола), а затем CH_2O или в-вом, выделяющим CH_2O . Пример. Полиамидные нити пропускают через расплав, содержащий 60 ч. адипиновокислого гексаметилендиамина и 40 ч. капролактама. Расплав быстро затвердевает на нитях. После этого пряжу в виде мотков обрабатывают 8 час. в р-ре CH_2O . Подобной обработке подвергают изделия из штапельного волокна, хлопка, льна, бумаги, полиамидных, полиэфирных, полиакриловых волокон.

Н. Абрамова
80006 П. Способ придания тканям инсектицидных свойств. Ожел (Sposób nadawania tkaninom właściwości owadobójczych. Ożel Mieczysław) [Instytut Włókiennictwa]. Польш. пат. 38487, 10.12.56

В состав аппретирующих в-в, напр. производных целлюлозы или препаратов синтетич. термопластич. смол (поливиниловых, полиакриловых, дициандиамидных, меламиновых), вводят эмульсию или суспензию придающего инсектицидность в-ва, напр. ДДТ (I). Размер частиц I 0,1—1 м. После нанесения такого смешанного аппрета ткань высушивают и подвергают термич. обработке. При содержании 0,5—3% I ткань приобретает инсектицидность, сохраняющуюся после 5—15 повторных стирок.

С. Яворовская
80007 П. Препараты, содержащие медные соли фтористоводородной, мышьяковистой или мышьяковой кислот для пропитки волокнистых материалов и дерева. Захейм (Composition comprising copper salts of fluorine and arsenic and fibrous materials containing same. Composition containing copper salts of fluorine and arsenic for protecting wood and other fibrous materials. Zakheim Murray) [The Pennsylvania Salt Manufacturing Co.]. Пат. США 2772199, 2772200, 27.11.56

Согласно пат. 2772199 для предохранения волокнистых материалов от разрушения плесенью, микроорганизмами и насекомыми предлагаются препараты для получения из них водн. пропитывающих р-ров, из которых на волокнах осаждаются инсектицидные соли Cu. Препараты в основном состоят из: 1) водорастворимого неорганич. соединения щел. металла по основности более сильного, чем химически эквивалентное кол-во NH_4OH в р-ре той же нормальности (напр., Na_2CO_3); 2) водорастворимой аммонийной соли неорганич. к-ты из группы: NH_4Cl ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; NH_4NO_3 ; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; 3) одной или более солей Cu из группы фторидов, арсенатов и арсенидов или смесей растворимых солей, которые могут образовывать эти

соли Cu. Кол-во аммонийной соли берут ≥ 6 молей на 1 моль соли Cu, в таком же соотношении берется и соединение щел. металла. Пример. Сухую рыхлую смесь получают в смесях смешением (в вес. ч.) $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 27; NH_4Cl 20; Na_2CO_3 143; затем раздробляют на мельницах для получения однородных по размеру частиц. При приготовлении рабочего р-ра сначала растворяют 1 ч. смеси в 4 ч. воды, затем разбавляют до требуемой концентрации в зависимости от обрабатываемого материала, напр., для текстильных материалов из расчета обеспечения конечного 0,5–1%-ного содержания Cu. Пат. 2772200 предусматривает для тех же целей приготовление стабилизированных конц. медноаммонийных р-ров тех же солей. В этом случае препарат составляют из: 1) NH_4OH ($\sim 28\%$ NH_3); 2) вышеуказанных солей Cu и 3) стабилизатора (напр., $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; NH_4Cl ; NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Br , NH_4J). Соотношение между компонентами р-ра берут: на 1 вес. ч. соли Cu 2 вес. ч. NH_4OH и на 1 моль соли Cu ≥ 3 молей стабилизатора (обычно 3–5 молей).

С. Светов

80008 П. Новый вид технической ткани, предназначенной для соприкосновения с землей в условиях службы (Nouveau produit de revêtement de sol et son procédé de fabrication [A. Dawant]. Франц. пат. 1120301, 4.07.56

В процессе изготовления названной технич. ткани в виде рулонов растительный войлок, армированный джутовой тканью и покрытый с одной стороны слоем поливинилхлорида, пропитывают смолой, битумом, асфальтом или др. аналогичными продуктами при соответствующей т-ре. Пропитанный войлок пропускают через вальцы и затем разрезают на квадраты. Нанесение поливинилхлорида производится до или после пропитки. Возможно также изготовление такого материала из нескольких слоев войлока. И. Смирнова

См. также: Строение и св-ва натуральных волокон 80123. Крашение и обработка синтетич. волокон 79811, 79843. В-ва для обработки тканей 78605, 79628. Техника безопасности 78172, 78179, 78204

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор О. В. Матвеева

80009. Аргентинские мокросоленные шкуры крупного рогатого скота. Томишек (Soléné hovéziny argentinské. Tomíšek Miroslav), Kožářství, 1957, 7, № 5, 122–124 (чешск.)

Аргентинские крупные шкуры играют большую роль в сырьевом балансе кожзаводов Чехословакии. Шкуры, поступающие с мясохладобоев (фригорификос), отличаются равномерностью, хорошей съемкой и консервированием. Шкуры местных боев (матадерос) разнородны по этим показателям и также по качеству. Сборное деревенское сырье (кампас) — плохого качества. Аргентинское сырье относится к породам: шортгорн (50%), абердин-ангус (15%), герефорд (10%), голландской (фризы), местной (криожо), и ее помесей с фризами. По плотности получаемой кожи шкуры этих пород распределяются (в порядке убывающего): местный скот, герефорд, абердин-ангус, шортгорн и помесь местного скота с фризами. Наиболее тонкие и рыхлые кожи получают от фризской молочной породы. Большая часть аргентинского сырья повреждена клещом (гаррапата), сильно снижающим качество сырья. Шкуры летнего убоя (октябрь — январь) дают лучший выход, чем зимнего убоя. Наиболее плотными и пригодными для выработки тяжелой подошвы

являются шкуры типа фригорификос провинций. Сальта и Кордоба.

М. Люксембург

80010. Исследование условий зольения. Часть IV. Влияние температуры. Лассерр (Étude des conditions du pelanage; influence de la température. IV. Partie. Lasserre), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1956, 18, № 11–12, 248–273 (франц.)

Описаны методы проверки качества обезволаживания и качества получаемой шерсти. Для обезволаживания применяли в различных соотношениях $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{S}$; $\text{CaO} + \text{NaHS}$; Na_2S ; $\text{CaO} + \text{As}_2\text{S}_3$; $\text{CaO} + \text{диметиламин}$. Процесс проводился при различных т-рах и различной продолжительности. Голье подвергалось гистологич. испытанию. Ускорение обезволаживания в результате применения указанных реагентов заметно лишь при низких т-рах (8–20°). Часть III см. РЖХим, 1958, 6724.

Д. Горин

80011. Обезоливание. Пёрр (Le dechaulage. Peureux M. P.), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1957, 19, № 4, 106–113 (франц.)

Перед растительным дублением нужно доводить обезоливание голья до pH 5,2–5,8, что улучшает не только внешний вид и качество кожи, но также облегчает ее выработку и снижает себестоимость последней. Основные задачи обезоливания: подавление набухания голья, доведение до минимума загрязнения соков щелочами и итапнидами. В наибольшей мере это достигается обезоливанием сначала аммонийными солями (1,5% от веса голья), промывкой и последующим обезоливанием метабисульфитом (1,5–2,0%) или слабыми к-тами и синтетич. продуктами, не вызывающими набухания шкуры. Для качества проведения этой операции важно соблюдать следующие предосторожности: избегать излишнего наполнения голья щел. в-вами; хорошо промывать голье до и после обезоливания. Для контроля полноты обезоливания рекомендуется р-р индикаторов метилкрасного (0,4 г/л) и бромкрезолпурпура как для среза, так и для поверхности голья. Требуется также контроль пористости в-в, вносимых гольем в сока.

М. Люксембург

80012. Выработка кож для верха обуви из свиных шкур. Пектор, Ондрачек (Používání vepřovic na výrobu svrškových usní. Pektor Vladimír, Ondraček Jaroslav), Věda a výzk. v průmyslu kožeděln., 1956, 1, 71–96 (чешск.; рез. русск., англ.)

Исследованы особенности свиной шкуры по топографии участка. Огузочная часть плотнее и прочнее остальных частей. Распределение жира неравномерное — наибольшее в лапах и полах, наименьшее в огузке. Содержание жира определялось по кол-ву жирных к-т в мылах, полученных при полном омылении жира шкуры спирт. р-ром КОН. Рекомендуется отмока при 20–22° шкур, предварительно подстроганных в огузочной части. Шкуры до зольения обезжиривают сульфатами высших жирных спиртов. При этом удаляется 40% жира, а в зольении еще ~30%. Большая часть жира остается в мездре. Спилкок мездры после дубления содержит еще ~5%, а лицевой ~1% жира. Разработана методика дубления свиных кож сульфохлоридом с предварительной обработкой формальдегидом (0,4–0,6%). Дубление протекает при pH 7,7–7,9 и т-ре 42–47° 60–80 мин. с расходом 14–16% сульфохлорида от веса отжатого голья (55–59% влаги). Сульфохлорид подщелачивают Na_2CO_3 до pH 8,2–9,2. Кожу после сушки увлажняют и избыток несвязанного сульфохлорида удаляют промывкой. Кожа получается белая, светостойчивая и поддающаяся аппретированию.

М. Люксембург

80013. Растительное дубление овчины. Систематическое изучение разных факторов процесса дубления. II. Чеймберс, Миттон, Натрасс (The vege-

table tannage of sheepskins: a systematic study of various factors in the tanning process — H. Chambers M. F., Mitton R. G., Natrass E. F.), J. Soc. Leather Trades, Chemists, 1957, 41, № 2, 48—59 (англ.)

Приведены результаты хим. анализа и органолептической оценки шеврета растительного дубления. Оценивается степень потемнения кожи при действии солнечного света. Дубление мимозой дает более высокую степень продуба, чем дубление каштаном. Степень продуба меняется в зависимости от содержания к-ты и соли в дубильных соках. Наибольшая полнота и стойкость кожи были получены при дублении соками с низким pH и малым содержанием соли, но при повышенной стянутости лицевого слоя кожи и при повышенном содержании танинов в дубильных соках. Часть I см. РЖХим, 1958, 3402. М. Люксембург

80014. Производство восточно-индийских дубильных мелким кож с использованием смеси коры карада и коннам вместо коры и экстракта мимозы. Раджабатхер (Manufacture of East India Tanned Kips using a blend of Karada and Konnam barks in place of Mimosa bark and extract. Rajabather K.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1957, 4, № 4, 131—135 (англ.)

Приведена подробная методика подготовительных процессов (отмоки, золени, обезволаживания и обезволивания) и растительного дубления соками, приготовленными из смеси коры карада, коннам и бабул. После дубления кожи додубливают соками миробалана, жируют и обрабатывают р-ром, содержащим смесь кукурузной муки и глюкозы. П. Френкель

80015. Получение алкилсульфохлоридов и их практическое использование в качестве дубителей. Белоградский, Котасек, Кулганек (Průzkum výroby alkylsulfochloridu a jejich praktické využití jako činiva usní. Belohradský Frantisek, Kotasek Zdenek, Kulhanek Miroslav), Veda a vyzk. v. průmyslu kožedeln., 1956, 1, 103—112 (чешск.)

Изучена возможность выработки алкилсульфохлоридов, пригодных для дубления. Алкилсульфохлориды, выработанные из углеводов C_{14} — C_{16} , полученных при фракционировании нефти, хотя и обладают дубящими свойствами, но имеют недостатки, зависящие от исходного сырья. Удовлетворительные результаты были достигнуты при применении алкилсульфохлоридов из высших углеводов (C_{25} — C_{30}). Установлено, что кожи алкилсульфохлоридного дубления отличаются лучшими физ.-хим. свойствами, чем кожи жирового или замшевого дубления. Особым преимуществом кож, выдубленных сульфохлоридами, является хороший белый цвет, устойчивый к солнечному свету.

М. Люксембург
80016. Новые устойчивые красители в кожевенной промышленности. Керк (New dyeing processes create full range of fast colours in leather industry. Kirk J. S.), Indian J. Engng and Technol., 1957, 9, № 7, 211—212, Tanner, 1957, 12, № 5, 165—166 (англ.)
См. РЖХим, 1958, 49137. Н. Флейснер

80017. О получении водорастворимых жирующих веществ для кожи путем присоединения бисульфита к ненасыщенным жирам. II. Сульфитирование сперматогового масла. Кюнцель, Шверцер (Über die Herstellung wasserlöslicher Lederfettungsmittel durch Anlagerung von Bisulfid an ungesättigte Öle. II. Die Sulfittierung von Sperml. Kuntzel A., Schwörzer L. K.), Leder., 1958, 9, № 3, 49—52, 53—55 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изучалось сульфитирование сперматогового масла (СМ). Ввиду малого содержания в нем высоконенасыщ. жирных к-т и большого содержания насыщ. и

слабоненасыщ. спиртов окислительное сульфитирование СМ представляет значительные трудности по сравнению с рыбьим жиром. Сульфитирование в среде метилового спирта или при повышенном давлении не дает удовлетворительных результатов. Трудности сульфитирования СМ можно преодолеть, если фракционировать его разбавлением ацетоном с последующим вымораживанием и отделением твердой части от жидкой. В твердой части находятся ненасыщ. соединения. При сульфитировании этой фракции с уменьшенным количеством бисульфита получают продукты удовлетворительного качества. Если разность между йодным и родановым числами в СМ равна 15 и выше, его можно сульфитировать без предварительного фракционирования. Эмульсии сульфитированных масел более устойчивы к действию солей, к-т, дубильных р-ров (растительных и хромовых), чем аналогичные сульфитированные продукты. Эмульсии сульфитированного СМ более устойчивы к к-там, чем эмульсии из сульфитированного рыбьего жира. Ч. I см. РЖХим, 1958, 3404. И. З.

80018. Изучение механизма образования жирового налета на коже. II. Миттон, Панкхерст (A study of the mechanism of fatty spue formation — II. Mitton R. G., Pankhurst K. G. A.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1957, 41, № 5, 161—163 (англ.)

Изучено влияние различных факторов на образование жировых налетов на хромовой перчаточной коже. Применение сумаха в качестве протравы и увеличение кол-ва красителя повышает налетообразование. При нанесении на поверхность кожи анионный и катионный детергенты замедляют образование налетов из жирных к-т и повышают образование налетов из глицеридов. Если детергент применяют до жирования, уменьшается налетообразование обоих типов. Сульфитированные жиры не оказывают аналогичного влияния на образование налетов. На коже, охлажденной после сушки до 0°, при хранении образуется больше налетов, чем на коже, охлажденной до $t_{\text{ры}} \sim 20^\circ$. Применение олеиновой к-ты для уменьшения налетообразования не дало удовлетворительных результатов. Часть I см. РЖХим, 1958, 6729. И. Этингф

80019. Производство лака из льняного масла и технология покрытия им кож. Часть I. II. Канторский (Produkcja lakieru lnianego i technologia pokrywania nim skór. Część I, II. Kantorski Stefan), Przegl. skórzan., 1957, 12, № 4, 100—105; № 5, 122—127 (польск.)

Сырье на выработку лаковой кожи должно быть малотягучее и достаточно мягкое с чистой лицевой поверхностью и нежной мерей (козлиная 20—65 дм, жеребок, легкие конские переда в половинках и в меньшей степени свиные шкуры 1,5—3 кг после шлифовки лица на глубину 0,15—0,2 мм). Методика подготовки кожи к покрытию лаком такая же как для верха обуви. Рекомендуются одноанное хромовое дубление с применением муравьинокислых солей и додубливание синтанами или растительными дубителями без применения минер. масел при жировании. Обезжиривание производят в ванне или смыванием с лицевой поверхности бензином, смесью этилового спирта и ацетона (7:5), бутил- или амилцетатом в смеси с этиловым спиртом (1:1). Основной материал для приготовления лака — льняное масло должно иметь миним. кислотное число; очищают его р-рами неорганич. солей или быстрым нагреванием (до 220—230°) и охлаждением до полной прозрачности. Приведена методика полимеризации льняного масла и существующая теория этого процесса. М. Люксембург

80020. Смачивающие агенты. Дуглас (Wetting agents. Douglas G. W.), Tanner, 1958, 12, № 9, 299—301 (англ.)

Перечислены свойства и способы применения ионных и неионных смачивающих агентов в кожевенной промышленности. М. Каплун

80021. Поправка к статье Голубевой С. К. и Курайтис С. А. «Вспомогательные вещества для фиксации дубителей, красителей и сульфированных жиров в коже», Легкая пром-сть, 1958, № 2, 3 (обл.) См. РЖХим, 1958, 45456.

80022. Сравнение разных методов определения паропроницаемости хромрастворительных кож. Мейзер (Comparison of various methods for determining the water vapor permeability of vegetable-retained side leather. Maeser Mieth), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1958, 53, № 3, 132—148 (англ.)

На 4 сравнимых образцах хромрастворительной кожи, отличавшихся только содержанием жира (3,9; 14,8; 18,1 и 35,2%), было проведено определение паропроницаемости 6 методами, в том числе, A.S.T.M., T.A.P.P.J. и A.L.C.A. С увеличением содержания жира в коже паропроницаемость ее уменьшается. Порядок расположения образцов по паропроницаемости одинаков для всех методов испытания (кроме одного), что указывает на отсутствие заметного влияния метода получения разности относительной влажности воздуха по обе стороны образца во время испытания. Увеличение скорости движения воздуха над сухой стороной образца несколько увеличивает паропроницаемость. Колич. показатели паропроницаемости при разных методах определения различны, но кривые зависимости паропроницаемости, сорбции и десорбции влаги от содержания жира в коже аналогичны. Установлена некоторая зависимость между паропроницаемостью и способностью кожи сорбировать, проводить и отдавать влагу при сушке. И. Этингоф

80023. Применение быстрой сушки в химическом анализе кожи. Жаме, Буржа (Application de l'étuve rapide à l'analyse chimique des cuirs. J. a m e t A., Bourgeat P.), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1958, 20, № 2, 25—27 (франц.)

Предложен быстрый метод высушивания кожи: образец кожи весом 4 г взвешивают в неокисляющемся кислотостойком бюксе, затем помещают в предварительно разогретую сушильную печь, в которую затем пропускают нагретый и высушенный (прохождением через слой силикагеля) воздух. Через 5 мин. бюкс охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Результаты сушки в течение 25 мин. такие же, как при сушке 45 мин. Проведенная параллельно сушка по единой методике (при 104—105°) дает аналогичные результаты. Д. Горин

80024. Быстрое определение количества жирующих веществ в отработанных жировых эмульсиях, а также при анализе сульфированных жиров. Пор, Пуарье (Du dosage rapide des bains résiduels de pourriture à l'analyse des corps gras sulfatés. P o r e J., Poirier B.), Rev. techn. inds cuir, 1958, 50, № 2, 27—30, 32—35 (франц.)

В стеклянную мерную колбу с узким горлышком, градуированную от 100 см³ до 110 см³ через каждые 0,1 см³, помещают 100 см³ предварительно отфильтрованной эмульсии, затем добавляют 1 см³ изоамилового спирта, который способствует лучшему разделению воды и жира, и 5—6 см³ конц. H₂SO₄. Колбу встряхивают в течение 1 мин. и ставят на водяную баню на 10—15 мин., затем охлаждают. По разности объемов можно точно судить о кол-ве жира. Аналогично проводится анализ сульфированных жиров. Приведены формулы для расчета содержания жира и результаты многочисленных проверок и поправочных коэффициентов для точного подсчета содержания различных жи-
Д. Горин

80025. Прототипы танинов квебрахо. Ру (Prototypes of quebracho tannins. Roux D. G.), Chemistry and Industry, 1958, № 6, 161—162 (англ.)

Выделен с высоким выходом (2% от веса сухой древесины и 10% от веса экстракта) мономерный катехин — кристаллич. в-во с ф-лой C₁₅H₁₄O₆, т. пл. 130°. Изучение поведения его метилированных и ацетилованных производных, а также нагревания с 3 н. HCl привело к установлению структуры. Это в-во рассматривается как прототип конденсированных танинов. Подобные структуры выделены из других растительных дубителей класса конденсированных танинов.

П. Френкель

80026. Фракционирование и количественное определение осаждаемой солями металлов части синтетических дубителей. Хаггунд (Präparative Fraktionierung und quantitative Bestimmung der von Metallsalzen fällbaren Anteile der synthetischen Gerbmittel. Haglund A.), Leder, 1958, 9, № 2, 29—34 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведен метод колич. определения дубящих в-в, основанный на осаждении их ацетатом Zn или Cd в присутствии пиридина. В фильтрате определяют сухой остаток нетанинов. Избыток добавленной соли осаждают H₂S в форме сульфидов или определяют быстрым способом комплексометрич. титрования. Первый способ более точен. Предлагаемый метод дает возможность определить кол-во дубящих более правильно, чем метод, основанный на обездубливании гольевым порошком, который сорбирует, кроме танинов, также часть нетанинов. Критически рассмотрен метод определения танинов сорбцией их гольевым порошком, результаты которого зависят от конц-ии аналитич. р-ра, применяемого препарата гольевого порошка и способа анализа. Предлагаемый метод осаждения дает хорошо воспроизводимые результаты. При анализе синтетич. дубителей метод осаждения дает более низкое содержание дубящих, чем результаты сорбции гольевым порошком. Осаждение солями металлов можно применять также для выделения чистых танинов.

П. Френкель

80027. Техника титрования в неводных растворах. Часть I. Метод определения солей, присутствующих в растворах растительных дубителей. Наюдамма, Рамасвами (Non-aqueous titration technique. Part I. A method for the determination of salts present in vegetable tanliquors. Nayudamma Eylavarthy, Ramaswamy D.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1958, 4, № 6, 201—218 (англ.)

Для определения солей слабых к-т в качестве р-рителя рекомендуется смесь этиленгликоля и *n*-бутилового спирта (1:1); титруют 0,1 н. р-ром HCl, приготовленным в той же смеси р-рителей. Метод может быть применен для титрования солей муравьиной, уксусной, молочной, пропионовой, лимонной, фосфорной к-т, а также галловой к-ты и танина. При определении солей слабых к-т в дубильных р-рах он дает удовлетворительные результаты. Полученные данные сопоставлены с результатами других существующих методов определения солей слабых к-т. Приведены кривые титрования индивидуальных к-т и р-ров различных дубителей. Конец титрования определяется по перегибу кривой, если он явно выражен, или по кривой зависимости ΔpH от Δm HCl (0,1 н.). Приведены методики потенциометрич. титрования, приготовления р-ров дубителей и р-ра к-ты в смеси р-рителей.

П. Френкель

80028. Синтетические дубильные вещества. Штефанец (Sintetske štavne materije. III. Stefanac Srećko), Kemija u industriji, 1957, 6, № 12, 383—384 (серб.-хорв.)

Дан обзор современного состояния произ-ва синте-

тич. дубителей. Подробно описан принцип получения синтанов амфотерного характера из многоатомных фенолов, CH_2O и анилина или неорганич. аминов. З. Л. 80029. Основные черты получения ароматических синтанов. II. Получение сульфированных, метилсульфированных и амфотерных синтанов. Рейх (Grundzüge der Herstellung aromatischer Syntane. II. Die Herstellung sulfonierter, methylsulfonierter und amphoterer Syntane. Reich G.), Leder, 1958, 9, № 1, 6—8, 9—15 (нем.; рез. англ., франц., исп.).

Приведены общие методич. особенности способов получения трех указанных типов синтанов, а также краткие кожно-технологич. характеристики получаемых продуктов. Рассмотрены конденсированные ароматич. сульфокислоты, применяемые в качестве вспомогательных дубителей, и сульфированные новолаки, применяемые в качестве заменителей таннидов, обычно при дублении юфти и кож для верха обуви. Низкосульфированные новолаки часто комбинируют с сульфитными щелоками. Рассмотрены пирокатехиновые новолаки и «сульфонноволаки», т. е. новолакоподобные смолы из конденсированных сульфонов. Обсуждены способы совместной конденсации сульфированных и несulfированных компонентов. Рассмотрены способы получения ω -сульфированных или сульфометилированных синтанов, а также амфотерных синтанов (АС), представляющих собой в кислом р-ре замещ. аммонийные соли (в большинстве солянокислые), в цел. р-рах — растворимые феноляты. В области изоэлектрич. точки АС нерастворимы. В кислых р-рах они обладают катионной активностью, при пониженной кислотности адстрингентность их повышается. Эти свойства отличают АС от растительных и обычных синтетич. дубителей и делают их аналогичными хромовым солям. Даны способы очистки, корректировки pH, получения твердых синтетич. дубителей (высаливание, распылительная сушка и выпаривание). Часть I см. РЖХим, 1958, 45465. П. Френкель

80030. Дубящие свойства комплексов фенолов и гексаметилентетрамина. Ранганатхан, Бос,

Наюдамма (A note on the tanning properties of hexamethylene tetramine-phenol complexes. Ranganathan S., Bose S. M., Nayudamma Y.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1957, 4, № 4, 127—130 (англ.).

Соединение, образующееся при смешивании эквивалентных кол-в резорцина (I) и гексаметилентетрамина (II), обладает хорошими дубящими свойствами. Т-ра сшивания кожи 98° , качество кожи хорошее. Предполагается образование комплексного соединения между I и II. Дубление не зависит от значения pH до pH 7, выше 7 происходит разрушение комплекса с образованием NH_3 и красной смолы. Аналогичные комплексы II с пирокатехином и пирогаллолом также обладают хорошими дубящими свойствами, комплексы с фенолом не обладают дубящим действием. Высказано предположение, что при дублении комплекс I и II разрушается и образуются соединения между I, CH_2O и группами NH_2 коллагена по типу р-ции Манниха. Это подтверждается тем, что ацетилированный коллаген не связывает указанные комплексы, т. е. блокированные группы NH_2 не реагируют с дубителем. При взаимодействии с глицином комплекс фенола с II не изменяется, аналогичный комплекс I и II разрушается с образованием I, CH_2O и NH_3 . П. Френкель

80031. Производство казеина. Ковач, Подравский (Kako proizvodim kazein. Kovač Ivan, Podravski Kloštar), Mjekarstvo, 1958, 8, № 2, 43—44 (сербо-хорв.).

Описан технологич. процесс получения казеина из снятого молока путем добавления сывотки и подогревания сначала до $34-35^\circ$, а затем до 42° — для формирования зерна казеина — и, наконец, до 60° — для его затвердевания. З. Лебедева

См. также: Строение и св-ва коллагена 80039; 30181Бх. Строение и св-ва неволокнистых белков 30192Бх, 30203Бх. Сточные воды кожзаводов 78139, 78140. Заменители кожи 79773

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы Х. С. Багдасарьян, Ю. С. Липатов

80032. Структура карбоцепных высокомолекулярных веществ. Ли Бинь-цай, Гаоораньца тунсюнь, 1958, 2, № 1, 1—13 (кат.). Обзор. Библ. 63 назв.

80033. Полимеры и ультразвук. Дельзени (Polymères et ultrasons. Delzenne G.), Ind. chim. belge, 1958, 23, № 3, 217—226 (франц.; рез. флам., англ., нем.). Обзор. Библ. 37 назв.

80034. Использование второго вириального коэффициента для оценки разветвленности цепи. Кригбаум, Трементозци (Use of the second virial coefficient to estimate chain branching. Krigbaum W. R., Tremenozzi Q. A.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 117, 295—307 (англ.; рез. франц., нем.).

Предложен метод оценки разветвленности полимерных молекул исходя из значений 2-вириального коэф. A_2 . Метод основан на использовании установленного ранее (РЖХим, 1956, 43365) полуэмпирич. соотношения между A_2 и характеристич. вязкостью $[\eta]$ в виде $[\eta] - [\eta]_0 = 3(134/105)(3/2\pi)^{1/2}(\Phi/N)A_2M$ (1) где $[\eta]_0$ — вязкость в θ -точке, M — мол. вес, Φ — константа Флори, N_A — число Авогадро. Предполагая, что для не очень сильно разветвленных цепей $[\eta]^*/[\eta]_0 \approx [\eta]/[\eta]_0$ и $\Phi^* \approx \Phi$

(звездочкой отмечены величины, относящиеся к разветвленным цепям; величины без звездочек относятся к линейным цепям с тем же M), автор получает из ур-ния

$$(1) A_2^*/A_2 = [\eta]_0^*/[\eta]_0 = h^3 \quad (2). \text{ Величина } h^3 \text{ табулирована как функция от обычной меры разветвления цепи } g = R_0^{*2}/R_0^2(\bar{R}_0^2 - \text{средний квадрат радиуса инерции цепи}$$

в идеальном р-рителе). На примере разветвленного полистирола (Thurmond C. D., Zimm B. H., J. Polymer Sci., 1952, 8, 477) показано, что ур-ние (1) приближенно применимо и к разветвленным цепям. Для проверки ур-ния (2) исследованы вязкость и осмотич. давление линейного и разветвленного полиэтилена в n -ксилене определены $[\eta]$, среднечисленный мол. вес \bar{M}_n и A_2 . Для линейного полимера в интервале $\bar{M}_n = (11,2-180) \cdot 10^4$ $[\eta] = 1,76 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_n^{0.83}$ и $A_2 = 2,62 \cdot 10^{-2} \cdot (\bar{M}_n)^{-0.24}$. Показано, что в соответствии с ур-нием (2) A_2^*/A_2 приблизительно равно $[\eta]^*/[\eta]$. Для образцов полистирола, исследованных в указанной выше работе, $A_2^*/A_2 \approx [\eta]^*/[\eta] \approx [\eta]_0^*/[\eta]_0$.

О. Птицын

80035. Размеры высокополимеров в растворе. Бьянчи, Маньяско, Росси (Dimensioni di alti polimeri in soluzione. Bianchi U., Magnasco V., Rossi C.), *Chimica e industria*, 1958, 40, № 4, 263—266 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Измерены характеристич. вязкости 10 фракций полистирола (ПС) в 4 смешанных θ -р-рителях и циклогексане, который также может считаться θ -р-рителем для ПС. По данным измерений $[\eta]$ при 34° во всех р-рителях определены по ф-ле Флори среднеквадратичные размеры r_0 невозмущенных макромолекул. Диапазон мол. весов фракций $1,02 \cdot 10^5$ — $6,85 \cdot 10^5$. Вопреки теории обнаружено непостоянство значений $[\eta]$ и r_0 в θ -р-рителях разного типа; а именно, в смеси толуол-метанол и бензол-метанол и циклогексане эти значения, совпадая между собой для одинаковых фракций, систематически превосходят $[\eta]$ и r_0 тех же фракций в смесях метилэтилкетон-изопропанол и н-дьюоксан-метанол; значения $[\eta]$ и r_0 в пределах 2-й группы р-рителей также совпадают. Превышение указанных параметров в 1-й группе по сравнению со 2-й составляет в среднем 20% для $[\eta]$ и 6—7% для r_0 . Эти результаты выявляют специфич. влияние состава р-рителя на невозмущенную конфигурацию макромолекул. Это влияние, очевидно, отсутствует в тех случаях, когда структура молекул р-рителя аналогична структуре мономерных звеньев, как для 1-й группы.

С. Френкель

80036. О «хорошем» и «плохом» растворителе полимеров. Тагер А. А., *Успехи химии*, 1958, 27, № 4, 481—487

Автор считает, что единственным критерием растворяющей способности р-рителя является термодинамич. сродство между р-рителем и растворенным в-вом. При определении «качества» р-рителя на основе измерений вязкости р-ров следует учитывать гибкость полимерной цепи. В случае гибких цепей наблюдается равномерное распределение цепей в р-рителе, хорошо взаимодействующем с полимером (большое изменение термодинамич. потенциала при растворении); этому состоянию отвечает определенная вязкость. В плохом р-рителе цепи сворачиваются и вязкость понижается. В случае жестких цепей в плохом р-рителе происходит ассоциация жестких молекул, приводящая к образованию пространственных структур в р-рах, в результате чего вязкость возрастает. Таким образом, для р-ров гибких цепей в хорошем р-рителе вязкость больше, чем в плохом; для р-ров жестких цепей в хорошем р-рителе вязкость ниже, чем в плохом.

Ю. Липатов

80037. Теплоты разбавления растворов полистирола. II. Амая, Фудзисиро (Heats of dilution of polystyrene solutions. II. A. Maya Kazuo. Fujishiro Ryoichi), *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1958, 31, № 1, 19—22 (англ.)

Определены теплоты разбавления растворов полистирола различной конц-ии в бензоле и циклогексане. На основании полученных данных вычислен параметр взаимодействия α ур-ния ван-Лаара. Для системы полистирол — бензол $\alpha = +0,7$. Для системы полистирол — циклогексан α резко возрастает с ростом конц-ии от +4,9 до 21. Определены также теплоты смешения с указанными растворителями этилбензола, как аналога полистирола. Для системы полистирол — бензол α меньше, чем для системы этилбензол — бензол, а для системы полистирол — циклогексан α больше, чем для системы этилбензол — циклогексан. Результаты сравнены с данными других авторов. Часть I см. РЖХим, 1958, 65133.

Ю. Липатов

80038. Теплота набухания и растворения полиэтилена, поливинилхлорида, перхлорвинила и полистирола в дихлорэтане или толуоле. Ахмедов К. С.,

Узб. химия ж., Узб. хим. ж., 1958, № 1, 19—25 (рез. узб.)

Определена температурная зависимость теплот набухания и растворения полиэтилена, поливинилхлорида, перхлорвинила и полистирола в дихлорэтане и толуоле. Установлено заметное влияние мол. веса на тепловые эффекты. Характер кривых теплот набухания и растворения в зависимости от т-ры зависит от природы полимера, размеров функциональных групп и природы р-рителя. На основе величины падения тепловых эффектов с т-рой делается попытка характеристики изменения энергии взаимодействия цепей в зависимости от их природы и физ. состояния полимера. Величины тепловых эффектов рассматриваются как состоящие из теплот сольватации полярных и неполярных участков макромолекул, энергий взаимодействия соответствующих участков друг с другом и энергии ассоциации р-рителя.

Ю. Липатов

80039. Роль поперечных связей в солибилизации нерастворимого коллагена. Вейс, Коэн (The role of cross-linkages in the solubilization of insoluble collagen. Veis Arthur, Cohen Jerome), *J. Phys. Chem.*, 1958, 62, № 4, 459—462 (англ.)

С целью определения влияния межмолекулярных водородных связей и ковалентных поперечных связей на стабильность коллагена, изучен процесс его солибилизации, складывающийся из необратимого плавления полипептидной спиральной цепи, необратимого разрушения межпептидных связей и необратимого гидролиза пептидных связей. Этот процесс сравнивается с термическим сокращением коллагена в р-рителях, некоторые из которых имеют сильные связи между своими молекулами (2,0 М KCNS, 6,0 М мочевины). Процесс солибилизации во всех р-рителях протекает в две стадии, показывающие существование по крайней мере двух типов молекул в исходной структуре. Это подтверждается данными по фракционированию желатинной коацервацией. Исследована термодинамика процесса активации и установлено, что при т-ре экстракции, лежащей ниже т-ры сокращения коллагена, $\Delta F_{50}^* = 26,7$ ккал, $\Delta H_{50}^* = 42,5$ ккал,

$\Delta S_{50}^* = 45,6$ энтр. ед. При т-ре выше т-ры сокращения, $\Delta F_{70}^* = 27,0$ ккал, $\Delta H_{70}^* = 5,9$ ккал, $\Delta S_{70}^* = -63$ энтр. ед. Так как для случая сокращения, $\Delta S_{60}^* = +361$ энтр. ед. и $\Delta H_{60}^* = 141$, то очевидно, что в процессе экстракции существенную роль играет впитывание р-рителя, а не термич. сокращение. Не установлено прямой связи между т-рой сокращения и скоростью солибилизации. На основании полученных данных делается вывод, что связями, определяющими плохую растворимость коллагена, являются не водородные связи, а какие-то другие, причем существует определенное их распределение.

Ю. Липатов

80040. Диффузия растворенного вещества в осмометрии. Аллен, Плейс (Solute diffusion in osmometry. Allen P. W., Place M. A.), *J. Polymer Sci.*, 1957, 26, № 114, 386—389 (англ.)

Для колич. проверки влияния диффузии растворенных молекул через мембрану осмометра на ошибку в значении определенного осмотического мол. веса сравнивались осмотич. $M(\text{осм.})$ и истинный \bar{M}_n среднечисленные мол. веса нескольких образцов полистирола с известными молекулярновесовыми распределениями. Осмотич. измерения проведены с мембраной Ultracella filter finest, которая, как было установлено ранее, вполне пригодна при значениях мол. веса $> 100\,000$. Значения \bar{M}_n определялись путем измерения характеристич. вязкости. Из полученных данных следует, что при мол. весах $< 75\,000$ значения $M(\text{осм.})$ и \bar{M}_n на-

чинают заметно различаться. Это различие возрастает с уменьшением мол. веса образца, вследствие чего применимость мембраны Ultracella filter feinst нельзя распространять на низкомолекулярные образцы. Отмечается, что для низкомолекулярных образцов кол-во действительно продиффундировавшего через мембрану в-ва значительно меньше рассчитанного по времени установления осмотич. равновесия. Этот факт находится в соответствии с теоретич. расчетами (Staverman A. J., Recueil trav. chim., 1951, 70, 344; 1952, 71, 623), согласно которым молекулы, потенциально способные продиффундировать через мембрану, не влияют на осмотич. давление даже в том случае, если они остались в ячейке с р-ром. М. Мосевичкий

80041. Об истолковании осмотических определений. Доннет, Рот, Мейерхофф (On the meaning of osmotic determinations. Donnet J. B., Roth R., Meyerhoff G.), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 501—504 (англ.)

В зависимости от типа примененной мембраны существуют большие расхождения при осмотич. определениях мол. веса и второго вириального коэф. (В) для одного и того же образца полимера. Так, для исследованного образца полистирола определенное осмотическое значение мол. веса варьировалось от 7000 при использовании плотной мембраны, сквозь которую могут диффундировать молекулы с мол. в. ≤ 1000 , до 225 000 при использовании пористой мембраны, проницаемой для молекул с мол. в. $\leq 35 000$. Значения В в случае полидисперсных образцов сильно завышены по сравнению с фракционированными образцами. Это объясняется тем, что имеющееся в полидисперсном образце некоторое кол-во низкомолекулярных компонент занижает осмотич. давление (π), причем особенно сильно при низких конц-ях (С). Поэтому наклон кривой $\pi/c = f(C)$, оказывается завышенным вследствие чего завышены и значения В. При измерении π р-ра против более разб. р-ра (а не чистого р-рителя, как обычно) значения В оказались равными нулю. Объяснить этот результат пока не удалось. В заключение высказывается мнение, что значения численного мол. веса и В, полученные осмотически для нефракционированных образцов ненадежны. М. Мосевичкий

80042. К вопросу о средних молекулярных весах полимеров. Роскин Е. С., Тр. Ленингр. текстильн. ин-та, 1958, № 7, 117—120

Предлагается путем измерения характеристик вязкости $[\eta]$ определять с помощью ур-ния $[\eta] = KM$ не только средневязкостные мол. веса полимеров, но также среднечисленные и средневесовые. Для каждой конкретной системы полимер-растворитель ур-ния отличаются лишь значениями коэф-та К, причем $K_{вязк} > K_{числ} > K_{вес}$. Приводится таблица значений α , $K_{числ}$, $K_{вязк}$, $K_{вес}$ для ряда систем. М. М.

80043. Определения молекулярного веса продуктов деградации лигнина тремя методами. Гросс, Сарканен, Шюрх (Determinations of molecular weight of lignin degradation products by three methods. Gross Sonja K., Sarkanen Kyosti, Schuerch Conrad), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 1, 518—521 (англ.)

Мол. веса М этанол-, гидрол- и крафтлигнинов определялись криоскопически в диоксане и этиленкарбонате (I) и изопиридине методом в тетрагидрофуране. Концентрационная зависимость М в диоксане свидетельствует о сильной ассоциации. Наиболее надежным методом определения М являются криоскопия в I. I может быть рекомендован и для криоскопич. определений М других сложных природных в-в типа стероидов, лигнинов и танинов. С. Френкель

80044. Молекулярный вес поливинилацетата. Сириани, Трамбле, Пуддингтон (The molecular weight of polyvinyl acetate. Sirianni A. F., Tremblay R., Puddington I. E.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 3, 543—549 (англ.)

По понижению давления насыщ. пара определялись значения мол. веса ряда промышленных образцов сравнительно низкомолекулярного поливинилацетата. Расчеты проводились двумя способами: по закону Рауля и с помощью ур-ния Хатгинса (Huggins M. L., Industr. and Engng. Chem., 1943, 35, 980). Показано, что для исследованного интервала мол. весов (от 5000 до 40 000) эти способы дают хорошо совпадающие результаты. М. Мосевичкий

80045. Оценка молекулярно-веса распределения в полиэтилене высокого давления. Мусса (An evaluation of molecular weight distribution in high pressure polyethylene. Mussa C.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 118, 587—610 (англ.; реф. франц., нем.)

Описанный в предыдущем сообщении (РЖХим, 1958, 34874) общий метод анализа молекулярно-весовых распределений (МВР) по данным фракционирования и вязкости приложен к исследованию 8 полиэтиленов высокого давления. Каждый из образцов был расфракционирован коацерватным методом, согласно Николая (РЖХим, 1954, 4442; 1957, 60740) и для всех фракций определялись $[\eta]$ (в тетралине при 75°). Предполагая, что МВР полиэтиленов высокого давления характеризуется, по Бизли, двумя параметрами — обратной среднечисленной степенной полимеризации неразветвленных цепочек и единичных ветвей α и параметром длинноцепных ветвлений β , и вводя «нормализованную переменную» $t \doteq \alpha M$, автор строил в координатах $\lg - \lg$ кривые $[\eta]_{\text{нст}}$ для всех 8 образцов при 11 значениях β от 0 до 0,5. Таким образом, для каждого полиэтилена получилось семейство линий различного начального наклона и различной кривизны в высокомолекулярной области. Правило отбора основывалось на том, что в области малых М, где длинноцепные ветвления не играют заметной роли, зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg t$ (фракций) выражается для всех образцов одной и той же прямой линией. Таким образом, для всех образцов были найдены линии с общим начальным наклоном, равным 0,63. При этом автоматически находится β . Далее по отобранному таким путем кривым и известным значениям M_n нефракционированных образцов были определены параметры α , осуществив обратный переход от координат $[\eta] - t$ к координатам $[\eta] - M$ и интегральные кривые распределения по $[\eta]$ были преобразованы в МВР. Линейная часть всех кривых описывается ф-той $[\eta] = 0,83 \cdot 10^{-3} M^{0,63} \text{ дл/г}$. С. Френкель

80046. Определение молекулярно-веса распределения смеси полимерных углеводородов с помощью хроматографического разделения. Гейзслер, Бауман (Bestimmung der Massenverteilung polymolekularer Kohlenwasserstoffgemische durch chromatographische Fraktionierung. Geiseler G., Baumann H. P.), Z. Elektrochem., 1958, 62, № 2, 209—214 (нем.)

Молекулярно-веса распределение (МВР) продуктов полимеризации пропилена (I) с мол. весом от 500 до 3000 производилось следующим образом: р-р I подается на колонку длиной 2,5 м, диам. 18—20 мм, заполненную силикагелем и промытую петролевым эфиром. Последующее проявление производится смесью петролевого эфира с метанолом (1:1), на выходе колонки собираются фракции и в них производится определение кол-ва и мол. веса (криоскопич. методом) полученных компонентов. При этом, вначале выходят компоненты с большим мол. весом; выход составляет 90—96%. На основании полученных дан-

ных строится кривая молекулярновесового распределения. Этим методом изучена кинетика полимеризации пропилена и зависимость МВР I от т-ры полимеризации. Л. Дмитренко

80047. Фракционирование полиэтилена. Хокинс, Смит (The fractionation of polyethylene. Hawkins S. W., Smith H.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 117, 341—353 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучалась зависимость между растворимостью и молекулярными параметрами фракций четырех образцов полиэтилена с высокой плотностью и кристаллическостью и одного образца с низкой плотностью, полученного при высоком давлении. С этой целью, помимо т-ры экстракции фракций, определялись их среднечисленный мол. вес и с помощью ИК-спектров содержание конечных метильных групп в макромолекулах, характеризующее степень разветвленности мол. цепей и определяемое кол-вом групп CH_3 , приходящихся на 100 атомов С ($\text{CH}_3/100\text{C}$). Показано, что растворимость полиэтилена определяется в первую очередь не мол. весом, а разветвленностью. Обобщая, что отношение $\text{CH}_3/100\text{C}$ характеризует содержание аморфной фазы в полимере. Однако для совершенно линейных образцов новых полиэтиленов наблюдается обратное явление — кристалличность возрастает с увеличением $\text{CH}_3/100\text{C}$. Это объясняется тем, что даже в линейных молекулах содержится хотя бы одна концевая группа CH_3 и содержание этих групп возрастает с уменьшением длины мол. цепи, облегчающим кристаллизацию. М. Мосевичкий

80048. Фракционирование полимеров методом распределения между жидкостями. I. Теория. Альмин (Fractionation of polymers by liquid-liquid distribution. I. Theory. Almin Karl Erik), Acta chem. scand., 1957, 11, № 9, 1541—1549 (англ.)

На основании ур-ний, полученных ранее (РЖХим, 1958, 31218), проводится теоретич. расчет фракционирования полимера по методу распределения его между двумя несмешивающимися р-рителями. Вычисленное распределение полимера по параметру разделения k может быть пересчитано в распределение по мол. весам. М. Мосевичкий

80049. Экстрагирование изотактических полимеров. Ямадзак Нобору, Кобунси, 1957, 6, № 69, 620—622 (японск.)

80050. К вопросу о разветвленности поливинилацетата. II. Аналитическая характеристика поливинилацетатов различного способа получения. Элиас, Патат (Zur Verzweigung von Polyvinylacetat. II. Die analytische Charakterisierung verschieden hergestellter Polyvinylacetate. Elias H.-G., Patat F.), Makromolek. Chem., 1957, 25, № 1-2, 13—40 (нем.; рез. англ.)

Для 15 фракций, полученных из 6 образцов поливинилацетата, отличающихся способами получения, степенями полимеризации, молекулярновесовыми распределениями и другими свойствами, проведены измерения осмотич. давления, светорассеяния, седиментации, диффузии и вязкости в 2-бутаноне при 25°. Все образцы характеризуются отсутствием разветвленностей за счет эфирных мостиков. В интервале исследованных мол. весов (17 000—1 200 000) установлена единая для всех образцов зависимость между характеристич. вязкостью и мол. весом: $[\eta] = 4,20 M^{0,62}$. Не отмечено влияние различной разветвленности мол. цепей на полученные гидродинамич. и термодинамич. параметры. От степени неоднородности фракций зависят значения второго вириального коэф., полученные методами светорассеяния и сочетания седиментации с диффузией. Значения этого коэф., полученные осмотич. методом, от степени не-

однородности фракций не зависят. Часть I см. РЖХим, 1958, 6799. М. Мосевичкий

80051. Акриловые полимеры. Зависимость между вязкостью молекулярным весом для полиэтил-акрилата в ацетоне и его молекулярновесовое распределение. Хатихама, Сумитомо (Acrylic polymers. Viscosity-molecular weight relationship for poly (ethyl acrylate) in acetone and its molecular weight distribution. Hachihama Yoshikazu, Sumitomo Hiroshi), Technol., Repts Osaka Univ., 1953, 3, Okt., 385—396 (англ.)

Для 35 фракций нефракционированных образцов полиэтил-акрилата проведены определения вязкости и осмотич. давления в ацетоне при 30°. Получено соотношение, позволяющее вычислить характеристич. вязкость $[\eta]$ по единственному определению уд. вязкости η_{sp} при конц-ии $C \leq 1$ г на 100 мл: $[\eta] = [(1 + 1,4 \eta_{sp})^{1/2} - 1]/0,7$. Установлены также следующие зависимости между $[\eta]$ и степенью полимеризации P , полученной из осмотич. измерений. Для фракций: $[\eta] = 4,19 \cdot 10^{-3} P^{0,66}$, для нефракционированных образцов: $[\eta] = 5,33 \cdot 10^{-3} P^{0,66}$. По данным фракционирования построено молекулярновесовое распределение, которое приблизительно соответствует теоретич. распределению Шульца (Schulz G. V., Z. Phys. Chem., 1939, B43, 25, 47) с параметром $K = 2$. Из этого сделан вывод, что наиболее вероятным механизмом обрыва является рекомбинация растущих цепей. М. Мосевичкий

80052. О влиянии степени замещенности и скорости истечения на вязкость нитрата туницина и зависимость между характеристической вязкостью и размерами молекул. Крессиг (Über den Einfluß des Substitutionsgrades und des Geschwindigkeitsgefälles auf die Viskosität von Tunicinnitraten und die Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekülgröße. Krässig Hans), Makromolek. Chem., 1958, 26, № 1-2, 1—16 (нем.; рез. англ.)

Для ряда образцов нитрата туницина (целлюлоза животного происхождения), отличающихся степенями замещенности, определялись характеристич. вязкость и осмотич. мол. вес. Показано, что образцам с одинаковой степенью полимеризации, но различными степенями замещенности соответствуют различные значения характеристич. вязкости, что необходимо учитывать при установлении зависимости последней от мол. веса. М. Мосевичкий

80053. Метакрезол и вискозиметрия полиамидов. Прати (Metacresolo e viscosimetria delle poliammidi. Prati Giovanni), Ann. chimica, 1958, 48, № 1, 3—14 (итал.)

Исследовались источники эксперим. погрешностей и ошибок при измерениях характеристич. вязкости полиамидов (ПА) в различных р-рителях. Показано, что в HCOOH или H_2SO_4 ПА претерпевают заметную деструкцию. Нейтр. р-рителем, пригодным для точных измерений $[\eta]$, является сухой метакрезол. Время истечения метакрезола в остальдовском вискозиметре после выдерживания в открытом сосуде при относительной влажности воздуха 40—50% падает со 140 до 105 сек. С. Френкель

80054. Прецизионная вискозиметрия предельно разбавленных растворов высокополимеров. Эрн (Precision viscometry of extremely dilute solutions of high polymers. Öhrn Olov E.), Arkiv kemi, 1958, 12, № 5, 397—436 (англ.)

Рассматриваются методы определения вязкости предельно разбавленных р-ров высокополимеров вблизи так наз. «критич. точки». Подробно описано оборудование, необходимое для проведения точных измерений с подробным разбором ошибок измерений и методики проведения измерений. Рассмотрение дан-

ных по зависимости приведенной вязкости от кон-ции, полученных при изменениях вязкости при помощи вискозиметров с различными диаметрами капилляров, привело автора к заключению, что наблюдаемые аномалии кривых вязкости связаны с адсорбционными эффектами. При учете этих эффектов получается линейная зависимость приведенной вязкости от кон-ции в области «критич. точка». Получены изотермы адсорбции, дающие зависимость толщины адсорбированного слоя от кон-ции р-ров. Эти зависимости имеют максимум при достаточно высоких кон-циях. Библи. 47 назв.

Ю. Липатов
80055. Неньютонова вязкость растворов поли-γ-бензил-L-глутамата. Ян Жэнь-цзы (Non-Newtonian viscosity of poly-γ-benzyl-L-glutamate solutions. Yang Jen Tsi), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1783—1788 (англ.)

Вязкость образца поли-γ-бензил-L-глутамата (I) с $M_w = 208\,000$ и $M_w/M_n = 1,3$ исследовалась как функция скалывающего напряжения τ (до 10 дн/см) в р-рах, где молекулы I имеют конфигурацию либо стержневидных α-спиралей Паулинга (м-крезол), либо статистич. клубков (дихлоруксусная к-та). Показано, что выше некоторых крит. τ «степень неньютоновости» р-ров заметным образом зависит от конфигурации I. При максимальных τ характеристик. вязкость стержневидной формы падает в > 10 раз по сравнению с $\tau = 0$, тогда как свернутая форма при тех же условиях сохраняет $> 50\%$ своей $[\eta]$ при $\tau = 0$. Полученные результаты согласуются с существующими теориями градиентной зависимости $[\eta]$ для жестких палочек или эллипсоидов. Предложен новый метод определения константы вращательной диффузии Θ и соответственно длины и осевого отношения p жестких частиц. Вначале производится расчет p по значению $[\eta]$ при нулевом градиенте с использованием известных ур-ний Симха для инкремента вязкости. Далее по отношению $[\eta]$ при конечном и нулевом градиентах скорости G находятся коэф. $\alpha (=G/\Theta)$, протабулированные Шерагой для различных p . Из полученных таким образом значений Θ по ф-лам Перрена вычисляются размеры полуосей. Этот метод обладает тем преимуществом по сравнению с двулучепреломлением в потоке, что позволяет работать с окрашенными р-рами. Анализ цифровых данных показывает, что α-спирали сохраняют устойчивость при самых больших τ . Полидисперсность вызывает расширение неньютонова диапазона τ .

С. Френкель
80056. Вязкость растворов нитроцеллюлозы в растворителях и смесях растворителя с нерастворителем. Зависимость вязкости от скорости сдвига. Читале (Viscosity of cellulose nitrate solutions in solvent & solvent-nonsolvent mixtures: dependence of viscosity on rate of shear. Chitale A. G.), J. Scient. and Industr. Res., 1958, BC17, № 2, B60—B63 (англ.)

Экстраполяция к бесконечному разбавлению зависимостей приведенной вязкости р-ра нитроцеллюлозы в этилацетате от кон-ции р-ра при ряде значений скорости сдвига приводит к одному и тому же значению характеристик. вязкости $[\eta]$. Поэтому в данном случае нет необходимости при определении $[\eta]$ экстраполировать эксперим. данные к нулевой скорости сдвига. С другой стороны, в ур-нии Хаггинса (Huggins M. L., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 2716), используемом для вычисления $[\eta]$ по единичному определению вязкости при конечной кон-ции, параметр k' в значительной степени зависит от скорости сдвига. Поэтому в указанном случае поправка на скорость сдвига необходима. Показано также, что зависимость значений приведенной вязкости и k' от скорости сдвига уменьшается при использовании в качестве р-рителя не чистого этилацетата, а смеси его с метанолом. Поэтому исполь-

зование такой смеси целесообразно при вычислении $[\eta]$ без введения поправки на скорость сдвига.

М. Мосевичкий

80057. Об исключительно больших макромолекулах. I. Характеристика декстрана. Фрёмблинг, Патат II. Течение растворов высокомолекулярного декстрана. Хартман, Патат (Über extrem große Makromoleküle. I. Die Charakterisierung von Dextranen. Frömbli K., Patat F. II. Das Fließverhalten von Lösungen hochmolekularer Dextrane. Hartmann J., Patat F.), Makromolek. Chem., 1957, 25, № 1-2, 41—52; 53—70 (нем.; рез. англ.)

I. Установлено, что фракции двух образцов декстрана, ферментативно синтезированного при 0° и 25° , обладающие, согласно данным светорассеяния, близкими значениями средневесового мол. веса, в то же время сильно отличаются по значениям характеристик. вязкости $[\eta]$ и второго вириального коэф. (B). Это свидетельствует о том, что оба образца не являются полимергомологами и характеризуются различной степенью разветвленности мол. цепей, а каждый образец также состоит из макромолекул различной степени разветвленности, о чем свидетельствует отсутствие параллельности хода мол. весов фракций, с одной стороны, и $[\eta]$ и B — с другой.

II. Изучалось влияние длительности механич. напряжения сдвига, приложенного к р-ру декстрана, на его вязкость. Показано, что лишь при кратковременном воздействии, напр.: путем пропускания р-ра через капилляр, изменение вязкости р-ров с напряжением обратимо. При длительном же воздействии вязкость необратимо уменьшается, что объясняется коагуляцией. Предполагается, что механич. напряжение вызывает деформации макромолекул и увеличивает их взаимодействие между собой, вследствие чего между ОН-группами соседних мол. цепей или даже одной мол. цепи образуются водородные мостики. При этом увеличиваются размеры частиц и их плотность при одновременном уменьшении числа свободных ОН-групп, вследствие чего растворимость частиц резко снижается. Система теряет свойства р-ра полимера и превращается в суспензию, чем и объясняются наблюдаемые явления.

М. Мосевичкий

80058. К вязкому течению жидкого полимеризата этилена. Гейзелер (Zum viskosen Fließen flüssiger Polymerisate des Äthylens. Geiseler G.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 208, № 1-2, 64—77 (нем.)

Из данных по зависимости вязкости и уд. объема полимеризата этилена (продукты полимеризации этилена в присутствии AlCl_3 при t -рах $> 100^\circ$ и давл. $> 10 \text{ атм}$) от t -ры и мол. веса рассчитаны энергии и энтропии активации процесса вязкого течения в интервале 20 — 99° для различных фракций полимеризата мол. в. 500 — 2000 . Предполагая, что для исследованных фракций выполняется приблизительное соотношение между энергией активации (ΔH^\ddagger) и тепловой испарения (ΔH_v) $\Delta H^\ddagger = \frac{1}{4}\Delta H_v$, верное для низкомолекулярных соединений, автор приходит к выводу, что течение осуществляется путем перемещения сегментов молекул, мол. вес которых для полимеризата этилена в зависимости от его мол. веса и t -ры лежит в пределах 450 — 520 . Предполагается, что при повышении t -ры величина сегментов возрастает и при некоторой зависящей от строения молекулы t -ре в процессе течения участвует вся молекула целиком.

А. Генкин

80059. Влияние формы капилляра на характеристики течения и деградацию растворов полимеров. Уайт, Белчер (Effects of capillary shape on flow characteristics and degradation of polymer solutions. White Hobart S., Belcher Harriet

V.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1958, 60, № 3, 215—219 (англ.)

На консистометре Мак-Ки (S. A. McKee, H. S. White, ASTM Bul., 1948, 153, 90; J. Res. Nat. Bur. Standards, 1951, 46, 18) исследовано влияние формы капилляра на характеристики течения 10%-ного р-ра полиизобутилена в цетане. Используются капилляры постоянного диаметра по всей длине (тип 1), капилляры с сужением к концу (тип 2) и капилляры со скошенными краями на входе (тип 3). Исследовано изменение давления, при котором градиент скорости сдвига составляет постоянную величину, при изменении числа продавливания р-ра через капилляр. Установлено, что в капилляре типа 3 характеристики течения не изменяются существенным образом по сравнению с течением через капилляр типа 1, причем направление потока не играет роли. Для капилляра типа 2 при градиентах до 24 000 сек⁻¹ падение давления заметно в случае течения от более широкого конца к более узкому, причем в 1-м случае деградация полимера начинается при меньшем числе продавливаний. При высоких градиентах давление, при котором обеспечивается заданный градиент, больше в случае течения от широкого конца к узкому при небольшом числе продавливаний, но становится меньше через несколько циклов по сравнению с давлением при течении от узкого конца к широкому. В большинстве случаев уменьшение характеристик вязкости, указывающей на деградацию полимера, прекращается через 80 продавливаний. Ю. Липатов

80060. Физико-химическое изучение декстрана.

IV. Турбиметрическое титрование растворов декстрана. Цейдлер, Берг (Physikochemische Studien an Dextran. IV. Mitt. Trübungstitration von Dextranlösungen. Zeidler H., Berg H.), Pharmazie, 1958, 13, № 2, 72, 73—77 (нем.)

Изучалась возможность сравнения различных образцов декстрана (I) и, в частности, оперативной оценки их полидисперсности методом турбиметрического титрования. Кривые титрования свидетельствуют о том, что I, полученный кислотным катализом, отличается от I, полученного деградацией под воздействием ультразвука или УФ-излучения. Предполагается, что в случае кислотного катализа исходные молекулы первоначально распадаются на крупные обломки, которые затем разрушаются далее, вследствие чего растворимость I с глубиной р-ции сильно возрастает. В случае же деградации под воздействием ультразвука или УФ-излучения с самого начала образуются два различных сорта частиц: хорошо растворимые низкомолекулярные обломки и высокомолекулярный продукт, растворимость которого в ходе процесса возрастает очень медленно. Часть III см. РЖХим, 1957, 23294. М. Мосевичкий

80061. Диэлектрические свойства макромолекул.

I. Исследование электрической поляризации растворов полиэлектролитов с помощью электрического двулучепреломления. О'Конски, Холтнер (Electric properties of macromolecules. I. A Study of electric polarization in polyelectrolyte solutions by means of electric birefringence. O'Konski C. T., Holtner A. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 5634—5649 (англ.)

Изучено электрич. двулучепреломление (ДП) в разб. р-рах однородного препарата вируса табачной мозаики с стержневидными частицами при различных концентрациях препарата вируса и электролита, pH, напряженности и частоте поля. Знак и величина характеристик константы Керра, ее зависимость от частоты и времени релаксации ДП показывают, что ориентация молекул вызывается индуцированной поляризацией, в 50 раз превышающей поляризацию, обуслов-

ленную электронным и атомным эффектами, и что силами, действующими между постоянными диполями, можно пренебречь. По мнению авторов, сильная электрич. анизотропия вызвана поляризуемостью ионной атмосферы. Это явление теоретически рассмотрено при помощи модели мицеллы с поверхностной электропроводностью, обусловленной сравнительно высокой местной конц-ией противоионов при малых ионных силах. Результаты опытов по порядку величины согласуются с теоретич. расчетами, релаксационные свойства также качественно объясняются предложенной моделью. В доступной для опыта области pH влияние поляризации протонов не играет большой роли и может быть включено в качестве добавочного члена в выражение для поверхностной электропроводности. Обсуждено значение поляризации противоионов при объяснении диэлектрич. свойств белков и других полиэлектролитов.

Резюме авторов

80062. Исследование диэлектрической поляризации растворов некоторых высокомолекулярных соединений. Бурыкова А. Б., Вестн. Чкаловского обл. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 7, 89—94

Определялась концентрационная зависимость диэлектрич. проницаемости и диэлектрич. поляризации бензольных р-ров хлорполистирола (полистирола, содержащего хлор в конечных группах) при длине волны 3,2 см. Как для нефракционированного образца, так и для его фракций в области конц-ий 0,15% (0,00005 мол. доли) наблюдается резко выраженный максимум кривых концентрационной зависимости поляризации. При этой же конц-ии кривая диэлектрич. проницаемости резко меняет наклон. Эти данные свидетельствуют о том, что ассоциация молекул хлорполистирола начинается при указанной конц-ии. Описана конструкция примененного при исследованиях волновода. М. Мосевичкий

80063. Исследование диэлектрических свойств растворов гидрофильных высокополимеров. Куриленко А. Д., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 151—160

Рассматривается вопрос о дисперсии диэлектрич. постоянной (ДП) р-ров гидрофильных в-в в воде в метровом диапазоне длин волн. Сделаны общие выводы: наблюдаемая дисперсия характерна лишь для водн. р-ров гидрофильных полимеров (белков, крахмала, агара, желатины и т. д.) и связана с образованием в р-рах водородной связи; расчет из опытов дипольного момента вряд ли возможен, поскольку нет удовлетворительной теории поляризации полярных жидкостей и р-ров в них полярных в-в; в случае частиц шарообразной формы (глобулярные белки) вычисленный на основании кривой дисперсии ДП мол. вес дает хорошее совпадение с другими методами, если правильно определена вязкость р-ра (р-р не структурирован). Высокочастотный инкремент ДП связан с кол-вом воды, присоединенной к частицам полимера, и может быть использован для расчета степени гидратации. В. Кушнер

80064. О кристаллической структуре 1—2-изотактического полибутадиена. Натта, Коррадини, Басси (Sulla struttura cristallina del polibutadiene 1—2 isotattico. Natta Giulio, Corradini Paolo, Bassi Ivano Walter), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957 (1958), 23, № 6, 363—370 (итал.)

Приводимые результаты рентгенографич. исследования кристаллич. структуры 1-2-изотактич. полибутадиена (I) выявляют полную ее аналогию со структурой изотактич. поли-α-бутена (II). I кристаллизуется, как и II, в пространственной группе R3c с a 17,3

и с 6,5 Å (у II а 17,7 и с 6,5 Å). Плотность I (0,96) совпадает с плотностью синдиотактич. полибутиадена. Приводятся изображения пространственных моделей I и некоторых других полимеров и проекция в плоскости (001) элементарной ячейки I. С. Френкель

80065. Состояние порядка в целлюлозе на основании данных рентгеновской дифракции. Иённес, Нурман, Вирволль (The state of order in cellulose as revealed from X-ray diffractograms. Gjönnnes Jon, Norman Nicolai, Viervoll Henry), Acta chem. scand., 1958, 12, № 3, 489—494 (англ.)

Проведено сравнение интенсивности рентгеновской дифракции от целлюлозы с кривыми интенсивности, рассчитанными для препаратов на основе распределения Коши. На основании полученных данных авторы приходят к выводу, что большая часть рассеяния от целлюлозы может быть приписана наличию кристаллич. областей. В частности, картина рассеяния от целлюлозы I (нативной) может быть описана без допущения наличия аморфных областей. Для целлюлозы II (регенерированной) картина рассеяния не может быть описана только исходя из существования исключительно кристаллич. областей, однако и в этом случае различия препаратов сводятся, по мнению авторов, скорее к различию степени упорядоченности отдельных частей в-ва, но не к различному соотношению аморфной и кристаллич. фазы. Ю. Липатов

80066. Гетерогенная структура целлюлозы. Жербо (La cellulose, matière première hétérogène. Gerbaux R.), Ind. chim. belge, 1957, 22, № 9, 1051—1066 (франц.; рез. флам., англ., нем.)
Обзор. Библ. 43 назв.

80067. Исследование крахмалов с помощью рентгенографической дифрактометрии. II. Структура кристаллита типа «С». Хидзукури, Никун (Hizukuri Susumu, Nikuni Ziro) Нихон ногай какаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, 31, № 7, 525—527 (японск.)
Часть 1 см. РЖХим, 1958, 63285

80068. Изменение сферолитной текстуры в найлоне 66. Линдгрен, Кохан (Control of spherulitic texture in nylon 66, Lindgren C. R., Kohan M. I.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 118, 615—616 (англ.)

Поскольку число зародышей, определяющих размер сферолитов, уменьшается с ростом т-ры расплава, изменением т-рых условий кристаллизации можно изменять текстуру полимера. В предельных случаях образуется или грубозернистая сферолитная структура с диаметром сферолитов (ДС) 20—50 м (т-ра кристаллизации 276,8°) или тонкозернистая с ДС 1—4 м, если т-ра кристаллизации (266°) лишь незначительно превышает т. пл. (264,7°). Подобное изменение текстуры возможно при формировании под давлением пленок из пресспорошка (т. пл. 269°). При медленном охлаждении под прессом от т-ры 278° ДС достигает 50 м и от т-ры 269° — 3 м. О. Ив

80069. Изучение строения ω -полимера метилакрлата физико-химическими методами. Каргин В. А., Кабанов В. А., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 3, 520—527 (рез. англ.)

Проведено сравнительное изучение свойств ω - и μ -полимеров метилакрлата с использованием рентгенографич., термомеханич. и термодинамич. методов, а также изучены окислительная деструкция полимеров и действие излучений высокой энергии. Показано, что различия в свойствах ω - и μ -полимеров нельзя объяснить различным строением цепи — оба полимера аморфны и в их структуре отсутствуют заметные различия в ближнем порядке. Аномальные свойства ω -полиметилакрлата обусловлены напряженностью

цепей и наличием в нем микро- и макропустот, образовавшихся в процессе гетерогенно протекающей ω -полимеризации. Показано, что возможна перестройка напряженной сетки ω -полимера в такую же рыхлую, но не напряженную сетку, характерную для μ -полимера, при пластикации ω -полимера на вальцах, нагревании его на воздухе и действии γ -лучей. Данные авторов подтверждают механизм ω -полимеризации, предложенный в работах (РЖХим, 1956, 25893; 1957, 23272).

80070. О состояниях агрегации высокомолекулярных соединений. 1. Изучение линейного расширения полиметилметакрилата, полистирола, поливинилхлорида и совместного полимера винилхлорида с винилацетатом. Фельдман Р. У., Коллоидн. ж., 1958, 20, № 2, 220—228 (рез. англ.)

Изучено изменение линейных размеров пленок из полистирола, полиметилметакрилата, поливинилхлорида и сополимера винилхлорида с винилацетатом при изменении т-ры и получен многочисленный цифровой материал, имеющий практич. интерес, по коэф. линейного расширения в определенных температурных интервалах и переходным точкам. Показано, что температурные переходные точки не обладают большим постоянством и зависят от предыстории образца и кинетики опыта, а также что имеется многообразие состояний агрегации высокомолекулярных соединений, не укладывающееся в простую схему трех состояний, принятую для аморфных полимеров. Подтверждена возможность для полимеров длительного сохранения неравновесных состояний, проявляющихся в виде разнообразных явлений гистерезиса при установлении состояния агрегации. Неравновесные, «замороженные» состояния системы могут быть в известных границах практически использованы как достаточно устойчивые. Н. Платье

80071. О кинетике кристаллизации макромолекулярных веществ. Кале (Über die Kristallisationskinetik in makromolekularen Substanzen. Kahle Bernd), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 10, 1318—1328 (нем.)

На примере рильсана (наилон 11) (I) рассмотрена возможность применения общей теории кристаллизации Аврами (Avrami M., J. Chem. Phys., 1939, 7, 1103; 1940, 8, 212; 1941, 9, 117) к высокомолекулярным в-вам. Процесс общей кристаллизации I во времени изучался dilatометрически при различных т-рах выше т-ры максим. скорости кристаллизации. Параллельно с помощью поляризационного микроскопа изучалась скорость роста сферолитов из расплава. Показано, что конечная доля кристаллич. части I повышается с уменьшением т-ры кристаллизации, достигая максимума при 175°. Линейная скорость роста сферолитов изменяется по сходной зависимости, приближаясь к максимуму при 155°. При т-рах выше 155° скорость общей кристаллизации совпадает со скоростью роста сферолитов; при этом в случае кратковременного изменения т-ры кристаллизации во время роста первоначальная скорость роста снова восстанавливается, чего не происходит при т-рах кристаллизации ниже 155°. Показано, что критерии образования зародышей кристаллизации, применяемые Аврами для низкомолекулярных в-в, пригодны и для полимеров, что подтверждается совпадением полученных экспериментально и теор. значений переменного содержания кристаллич. части. Автор допускает атермич. образование зародышей кристаллизации и шарообразный рост сферолитов как морфологич. единицы структуры либо термич. образование зародышей и дискообразный рост сферолитов при повышенной т-ре кристаллизации. Показано, что температурная зависи-

мость, скорости роста кристаллич. части совпадает с зависимостью, выведенной Фольмером (Volmer M. и др., Z. phys. Chem., 1931, 154, 97; 156, 1) для низкомолекулярных в-в, при допущении плоскостного образования зародыша, и пропорциональна $1/T\Delta T$, где T — т-ра кристаллизации, а ΔT — разница между т-рой плавления и T . Скорость образования зародышей кристаллизации имеет также эту зависимость. Рост сферолитов рассматривается с точки зрения роста «первичных» и «вторичных» зародышей кристаллизации, причем скорость роста последних больше и они охватывают лежащие параллельно мол. цепи с перенесением на них структуры «первичных» зародышей.

Н. Плато

80072. Кристаллизация натурального каучука. У. Химически модифицированный каучук. Джен т (Crystallization in natural rubber V. Chemically modified rubber. Gent A. N.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 117, 257—264 (англ.; рез. франц., нем.)

Дилатометрически исследованы скорость кристаллизации и степень кристалличности невулканизованного НК, химически модифицированного 6 тиокислотами — монохлортиоуксусной, трихлортиоуксусной, тиобензойной, тиосалициловой и тиостеариновой. Скорость кристаллизации заметно уменьшается при добавлении тиокислот, но временная функция, описывающая процесс, не изменяется. Скорость кристаллизации падает с ростом числа молекул тиокислоты, связанных с каучуком в единице объема. Эффективность тиокислот в отношении понижения скорости кристаллизации сравнивается с эффективностью поперечных связей, образованных действием перекисей. Найденное понижение скорости кристаллизации больше рассчитанного теоретически. Исследованы также кристаллизация вулканизата НК, модифицированного тиобензойной к-той, и влияние на кристаллизацию добавок стеариновой к-ты. Часть IV см. РЖХим, 1956, 75142.

Ю. Липатов

80073. Кристаллизация терилена, исследованная рентгеновским методом под малыми углами. Арнольд (Die Kristallisation von Terylen im Kleinwinkeldiagramm. Zur Bestimmung der Keimbildungsarbeit. Arnold Heinrich), Kolloid-Z., 1958, 157, № 2, 111—123 (нем.)

Рентгеновское исследование под малыми углами аморфной пленки терилена (I), подвергнутой растяжению и релаксации в широком интервале т-р (20—194°), указывает на существование в аморфном материале областей, отличающихся более плотной упаковкой, причем число и размеры упорядоченных областей растут с повышением т-ры. Точка перехода второго рода ориентированного I сильно зависит от внешней формы образца; при растяжении перпендикулярно длине образца пленка остается аморфной при 105°, при растяжении параллельно длине образца — кристаллизуется при 90° через 30 мин., что по-видимому, связано с различием в поверхностном натяжении. Найденная зависимость характера интерференции под малыми углами от т-ры показывает применимость для I теории кристаллизации высокополимеров и теории идеального паракристалла Хоземана. Совместно с методом ИК-спектроскопии представляется возможным проследить за температурной зависимостью работы образования зародышей, которая, как и энергия активации самодиффузии, не зависит от изменения формы образца. Перпендикулярно плоскости пленки кристаллизуется значительно больше цепей, чем в плоскости пленки, что можно связать с лентообразной формой кристаллич. областей.

О. Из

80074. Влияние скорости деформации на ориентацию и кристалличность полиэтилена. Кайзер

(Einfluß der Dehngeschwindigkeit auf Orientierung und Kristallinität von Polyäthylen. Kaiser Rudolf), Kolloid — Z., 1958, 158, № 1, 63—64 (нем.)

Исследовано влияние скорости вытяжки на ориентацию и кристалличность полиэтилена. Вытяжка пленок проводилась с двух сторон на вальцах. Скорость вытяжки определялась по формуле: $d(\Delta l/l_0)/dt = 2wr/\lambda(\Delta l/l_0 + 1)$, где l_0 — длина нерастянутой пленки, $2r$ — диаметр вальцев, λ — расстояние между вальцами и w — скорость вращения вальцев. Были применены скорости 0,0004—0,0023, 0,04—0,23 и 4—23 мин⁻¹, т. е. скорости, изменяющиеся в процессе вытяжки. Растянутые пленки изучались методом инфракрасной стикроскопии. Не было обнаружено изменений кристалличности (по отношению интенсивностей полос поглощения 13,7 и 13,9), ни изменений ориентации (по интенсивностям полосы 13,9 μ в направлениях параллельном и перпендикулярном направлениям вытяжки).

Ю. Липатов

80075. Изменение знака двулучепреломления в волокнах полиэтилентерефталата. Сакадзир (The transition of polyethylene terephthalate fiber birefringence. Sakajiri Shoichi), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 117, 452—453 (англ.)

Двулучепреломление волокон полиэтилентерефталата имеет большое положительное значение, в то время как аморфный неориентированный полимер имеет низкое значение. Для последнего при нагревании двулучепреломление быстро падает до нуля и изменяет знак в точке перехода при 80°.

Ю. Липатов

80076. Термодинамика сокращения волокнистого каучука. От, Флори (Thermodynamics of shrinkage of fibrous (racked) rubber. Oth J. F. M., Flory P. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1297—1303. Discuss., 1303—1304 (англ.)

Образцы высокоориентированного каучука, претерпевают при плавлении спонтанное сокращение, напоминающее сокращение коллагена. Проводится термодинамич. рассмотрение процесса сокращения. В случае, если к образцу приложена внешняя сила, препятствующая процессу сокращения, устанавливается состояние равновесия между двумя определенными зонами, или фазами, каучука: полностью аморфной фазой (образующейся в результате сокращения образца) и неизменной фазой ориентированного каучука. Предложен метод определения величины напряжения, необходимого для установления такого равновесия, в зависимости от т-ры. Экстраполяция этого напряжения к нулевому значению дает т-ру плавления, лежащую на ~ 8° ниже т-ры спонтанного сокращения. Из температурной зависимости напряжения сосуществования двух фаз вычислена теплота перехода, равная 4,5 кал/г; с учетом степени кристалличности каучука 0,24 это составляет теплоту плавления 1 г каучука ~ 19 кал.

Ю. Липатов

80077. Термодинамика резины в растянутом состоянии. Изучение соотношения между напряжением и температурой при равновесии. Часть I. Обратимость и метод анализа. Тирьон, Шассе (Thermodynamics of rubber in extension: a study of the relation between tension and temperature at equilibrium. Part I. Reversibility and method of analysis. Thirion P., Chasset R.), Rheol. Elastomers, London — New York — Paris — Los Angeles, Pergamon, Press, 1958, 17—29. Discuss., 29 (англ.)

Изучалась зависимость напряжения растяжения от т-ры при постоянном удлинении для ненаполненных вулканизатов натурального каучука при т-рах 20—60°. С целью обеспечения обратимости напряжения в ходе эксперимента образец предварительно в течение длительного времени тренировался при удлинениях и т-рах, более значительных, чем те, которые создава-

лись в ходе основного эксперимента. Из полученных данных могут быть непосредственно определены параметры, характеризующие изменение внутренней энергии и энтропии при изотермич. растяжении и постоянном давлении. Для перехода к соответствующим параметрам при постоянном объеме, фигурирующим в кинетич. теории эластичности, можно воспользоваться ф-лой, приведенной Джи (Gee G., Trans. Faraday Soc., 1946, 42, 585; Rubber Chem and Technol., 1947, 20, 442). Пределы применимости этой ф-лы подлежат проверке в дальнейшем.

М. Мосевичкий
80078. Влияние структуры олефинов на предельную температуру образования полисульфоолефинов.

Кук, Дейнтон, Айвин (Effect of olefin structure on the ceiling temperature for olefin polysulfone formation. Cook R. E., Dainton F. S., Ivin K. J.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 114, 351—364 (англ.; рез. франц., нем.)

Для ряда полисульфонов, отличающихся строением входящего в их состав олефина, определена предельная т-ра (T_c), выше которой образование полимера становится термодинамически невозможным. T_c при данном значении $[M][S]$ (M — конц-ия олефина, S — конц-ия SO_2) зависит от строения олефина. В ряду этилен, пропилен, 1-бутилен при $[M][S] = 27 \text{ моль}^2/\text{л}^2$ T_c соответственно равна $> 135, 90, 64$. При дальнейшем удлинении цепи олефина T_c почти не меняется. Если в полисульфоны входят олефины с двойной связью при втором атоме углерода, T_c имеет следующие значения: для 2-бутена 34, для 2-пентена 8, для 2-гептена -38° . Наличие разветвленности в цепи олефина приводит к понижению T_c , особенно значительному, если к разветвлению примыкает двойная связь. Наличие в углеводородном компоненте карбоксильной группы снижает, а гидроксильной — повышает T_c . Наличие афирной группы несколько повышает T_c . Приведены спектры поглощения ряда полисульфонов в интервале длин волн (λ) $7,5-9,5 \mu$. Во всех случаях отмечена полоса поглощения при $\lambda 7,7 \mu$, мало зависящая от состава полисульфона и приписываемая симметрич. колебаниям сульфогруппы. Другая полоса, конфигурация и положение которой меняются с составом, отмечена при $\lambda 8,75-9,05 \mu$. М. Мосевичкий

80079. Современное состояние теории высокоэластических деформаций. Трелоар (The present status of the theory of large elastic deformations. Treloar L. R. G.), Rheol. Elastomers, London-New York — Paris — Los Angeles, Pergamon Press, 1958, 1—14. Discuss., 14—16 (англ.)

Обсуждается современное состояние теории высокоэластичности. Статистич. теория объясняет основные закономерности, но в деталях имеются заметные отклонения от эксперимента. Из всех попыток улучшить статистич. теорию наиболее свободной от критики является полудиффузионно-теория Томаса (РЖХим, 1956, 19439).

Т. Хазанович
80080. Причины отклонений от кинетической теории высокоэластичности. I. Учет изменения поперечных размеров цепей при деформации сетки. Присс Л. С. Ж., техн. физ., 1958, 28, № 3, 636—646

Развиваются взгляды Куна о значении изменения поперечных размеров цепей при вычислении энтропии сетки ΔS . Приводится расчет ΔS , учитывающий отличие закона преобразования для поперечных размеров цепи от закона преобразования для длины. Рассматривается случай предельного неравновесного состояния с использованием модели сетки, состоящей из ориентированных в трех взаимоперпендикулярных направлениях цепей. Для этого случая общее изменение энтропии сетки ΔS в исходном и деформированном состояниях равно: $\Delta S = -Nk/2(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) - 3Nk/2(1/\lambda_1 + 1/\lambda_2 + 1/\lambda_3 - 3)$, а соответ-

ствующее изменение свободной энергии: $\Delta F = NkT/2(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) + 3NkT/2(1/\lambda_1 + 1/\lambda_2 + 1/\lambda_3 - 3)$ (1), где: λ_1, λ_2 и λ_3 — главные растяжения, N и k — константы $NkT/2 = C_1$, $3NkT/2 = C_2$. Ф-ла (1) с соответствующими преобразованиями для одномерного, двумерного растяжения и сдвига дает лучшее согласие с опытом по сравнению с кинетич. теорией. Переход к равновесному состоянию делается в предположении, что второе слагаемое в (1) может быть описано изменением константы C_2 , полагается также равенство λ_1, λ_2 и λ_3 макроскопическим растяжениям образца. Качественно рассматривается влияние густоты сетки и степени вулканизации на константу C_2 .

В. Лаврентьев

80081. Химическая релаксация. Фудзита Хиро-си, Кисимото Акира, Кобунси, 1957, 6, № 67, 16—19 (японск.)

Обзор. Библи. 13 назв.

80082. Сеточная теория релаксации напряжений и остаточных деформаций в резине. Скэнлан (Network theories of stress relaxation and set in rubber. Scanlan J.), Rheol. Elastomers, London-New York — Paris — Los Angeles, Pergamon Press, 1958, 58—68. Discuss., 68—69 (англ.)

Сделана попытка теоретич. объяснения процессов релаксации напряжений и крипа с точки зрения изменений мол. сетки вулканизата. Рассматривались лишь очень медленные процессы, для которых можно считать в любой данный момент термодинамич. равновесие установившимся. Подтверждается правильность выводов из гипотезы двойной сетки (Andrews R. D. и др., J. Appl. Phys., 1946, 17, 352). Решение общей проблемы, когда, помимо разрушения сетки, наблюдается дополнительное поперечное сшивание сетки, не достигнуто, однако в ряде частных случаев теория двойной сетки дает правильную форму функциональной зависимости исследуемых величин без колл. совпадения теоретич. и эксперим. данных.

В. Кушнер

80083. Механизм релаксации в кристаллических полимерах. Тикахиса (Chikahisa Yoshiaki), Буссейрон канкю, 1957, 2, № 5, 707—717 (японск.; рез. англ.)

Спектр механич. релаксации кристаллич. полимеров описывается кривой, которая имеет наклон меньше, чем кривая клинового типа для аморфных областей, что обусловлено влиянием кристаллич. области. Для цепи, отдельные участки которой расположены в кристаллич. области, константа трения сегментов в части цепи, удаленной от кристаллич. области, меньше, чем вблизи этой области. Показано, что эти различия констант трения приводят к тому, что наклон кривой спектра релаксации менее $1/2$. Из резюме автора

80084. Релаксация напряжений или ползучесть линейных вязко-упругих веществ при меняющихся температурах. Гопкинс (Stress relaxation or creep of linear viscoelastic substances under varying temperature. Hopkins I. L.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 118, 631—633 (англ.)

Рассматривается применение к максвелловскому элементу при меняющейся т-ре принципа временно-температурной эквивалентности, согласно которому изменение т-ры меняет время релаксации в aT раз. При этом aT становится функцией времени: $aT = a(t)$. Показано, что у-ние, описывающее деформацию максвелловского элемента, не изменит своего вида, если произвести замену переменного: $dt/a(t) = dw$. Дается метод эксперим. определения функции $a(t)$ в опытах по релаксации напряжений и крипу при различных постоянных т-рах.

Т. Хазанович

80085. Упругие эффекты при экструзии полиэтилена. Клегг (Elastic effects in the extrusion of polythene. Clegg P. L.), Rheol. Elastomers, London — New York — Paris — Los Angeles, Pergamon Press, 1958, 174—187. Discuss., 187—189 (англ.)

Исследована экструзия гомогенного расплава полиэтилена через цилиндрич. отверстия на специально сконструированном экструдере. Обнаружено, что диаметр волокна после экструзии в области низких значений напряжений сдвига, больше диаметра отверстия и при низких скоростях экструзии возрастает с ростом логарифма скорости экструзии. Диаметр волокна не зависит от длины матрицы при низких скоростях экструзии, но при высоких скоростях увеличение диаметра тем меньше, чем длиннее матрица. Для различных матриц получены зависимости логарифма скорости сдвига от логарифма напряжения сдвига для t -ры 190°. Точка перегиба на указанной зависимости отвечает моменту появления волнистости и других изменений внешнего вида волокна, выходящего из экструдера. Для определения места возникновения изменения структуры волокна исследована экструзия волокна, содержащего окрашенную сердцевину; при низких скоростях экструзии получается равномерное волокно, в котором сердцевина остается в центре волокна. С ростом скорости экструзии достигается состояние, когда в отдельные моменты времени окрашенный материал вовсе не экструдируется. Полученные данные указывают, что местом возникновения нерегулярного потока является область на входе в матрицу. Проведено также кинематографич. исследование процесса с применением стеклянных матриц. Влияние формы матриц на внешний вид волокна показывает, что матрица не является местом возникновения неоднородностей. Установлено, что характер процесса экструзии зависит только от плотности материала, т. е. от разветвленности макромолекул полиэтилена и не зависит от эластичности и сжимаемости расплава. Как правило, нерегулярный поток, приводящий к появлению волнистости при низких скоростях экструзии, проявляют полимеры с большими временами релаксации.

Ю. Липатов

80086. Релаксация деформаций в полиэтилене при больших деформациях. Бенбоу (The recovery behaviour of polythene at large strains. Benbow J. J.), Rheol. Elastomers, London — New York — Paris — Los Angeles, Pergamon Press, 1958, 164—172. Discuss., 172—173 (англ.)

Образцы полиэтилена подвергались быстрому закручиванию на некоторый угол ϕ_0 в момент времени t_0 , причем в образце создавалась деформация ϵ_0 , которая сохранялась постоянной в течение времени t_0 . В момент времени $t = 0$ образец быстро освобождался от скручивающего усилия и наблюдалась релаксация первоначальной деформации. При малых углах закручивания ($\epsilon_0 \approx 0,001$) релаксация деформации подчиняется принципу суперпозиции Больцмана. При больших ϵ_0 наблюдаются значительные отклонения от закона Больцмана. При максим. значениях $\epsilon_0 \approx 1$ релаксация деформаций перестает зависеть от времени нагружения образца. Способность полиэтилена «запоминать» длительность предыдущих циклов деформирования уменьшается с ростом абс. значения деформации.

В. Кушнер

80087. Экспериментальное изучение релаксации напряжения и вязкого течения НК. Джи, Аллен, Рид (An experimental study of stress relaxation and viscous flow in natural rubber. Gee G., Allen G., Read B. E.), Rheol. Elastomers, London — New York — Paris — Los Angeles, Pergamon Press, 1958, 54—56. Discuss. 56—57 (англ.)

В области t -р от 20 до -45°C при помощи осцилло-

графа исследована релаксация напряжения вулканизата НК при удлинении 54,6% как в ходе быстрого растяжения (0,05 сек.), так и в течение 10 сек. после снятия напряжения. При высоких t -рах напряжение линейно падает с логарифмом времени, за исключением короткого начального периода. Кажущаяся энергия активации, найденная по методу Тобольского, в области t -р от -35 до -45°C равна 45 ккал/моль и уменьшается с ростом t -ры. Равновесная кривая зависимости напряжения от времени располагается ниже максвелловской кривой.

В. Сапронов

80088. Замечания к статье «О ползучести и релаксации». Гопкинс, Хамминг (Note on paper «On creep and relaxation». Hopkins I. L., Hamming R. W.), J. Appl. Phys., 1958, 29, № 4, 742 (англ.)

В дополнение к ранее опубликованной работе (РЖХим, 1958, 34937) предлагается несколько измененный способ расчета функции ползучести.

Ю. Липатов

80089. Некоторые замечания по обзорной статье Тобольского «Релаксация напряжений серных вулканизатов». Берри, Уотсон — Ответ автора (The stress relaxation of sulfur vulcanizates. Some notes on a recent review article by Tobolsky. Berry J. P., Watson W. F. — Author's reply), B. R. P. R. A., Publ. s. a., № 268, 493—498 (англ.)

РЖХим, 1958, 31237, 31238.

80090. Определение молекулярно-весовых распределений по релаксации напряжений. Тобольский, Меркурио, Мураками (Molecular weight distribution by stress relaxation. Tobolsky A. V., Mercurio A., Murakami K.), J. Colloid Sci., 13, № 2, 196—197 (англ.)

Сравнивались релаксационные спектры (РС) полии монодисперсного образцов полистирола. Последний получен с помощью техники «живых полимеров» (РЖХим, 1957, 74588). РС этого образца значительно уже полидисперсного. Предлагается использовать РС искусственных полимерных смесей известного состава в качестве эталонов для быстрой оценки молекулярно-весовых распределений полимеров, полидисперсность которых неизвестна.

С. Я. Френкель

80091. Процессы деформации в полиэтилене с точки зрения пластичности кристаллов. Франк, Келлер, О'Коннор (Deformation processes in polyethylene interpreted in terms of crystal plasticity. Frank F. C., Keller A., O'Connor A.), Philos. Mag., 1958, 3, № 25, 64—74 (англ.)

Показано, что при мягких условиях вальцевания полиэтиленовой пленки (I) создается преимущественная ориентация в направлении (100), а при сильном вальцевании — (110). Соотношение между двумя типами ориентации зависит от того был или не был предварительно растянут образец. Образцы, подвергнутые предварительному растяжению (до 450%), провальцованные, а затем отпущенные при $\sim 100^\circ$, меняют направление плоскостной ориентации от (110) к (100), причем (001) остается параллельным направлению первонач. растяжения. Для объяснения полученных при вальцевании текстур используются представления о скольжении и двойниковании, которые рассматривают пластичность кристаллов в сочетании с каучукоподобной эластичностью, свойственной высокомолекулярным аморфным телам. При определенных условиях проявляется так же вторич. кристаллич. фаза, которая с точки зрения кристаллич. пластичности соответствует преобразованию мартенситного типа.

В. П. Кушнер

80092. Разрыв в расплавленном состоянии и кристаллизация политетрафторэтилена, подвергнутого действию гамма излучения. Ниснока, Тадзима,

Оваки (Melting fracture and crystallization of gamma irradiated polytetrafluoroethylene resin. Nishioka Atsuo, Tajima Moritaka, Owaki Masakazu), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 118, 617—619 (англ.)

Для выяснения влияния гамма-излучения на полиэтилен был применен метод приближенной оценки кажущегося мол. веса путем определения времени T необходимого для разрыва стандартного образца с насечкой под действием определенной статической нагрузки при t -ре выше его t . п. Начиная с дозы облучения (R) в 10^3 до 10^7 рентген $\lg T$ уменьшается линейно с $\lg R$, что указывает на разрыв главной цепи полимера и уменьшение среднего мол. веса. Плотность облученного образца вначале уменьшается, но начиная с $R > 10^4$ рентген снова возрастает, очевидно, вследствие рекристаллизации цепей, претерпевших разрыв в аморфных областях.

О. Ив.
80093. Влияние различных кратковременных нагрузок на разрыв полиэтилена высокого и низкого давления. Кёйфер, Мартин (Wirkung von verschiedenen kurzzeitigen Beanspruchungen beim Zerreißen von Hoch- und Niederdruck-Polyäthylen. Käufer H., Martin G.), Kolloid-Z., 1958, 157, № 2, 124—133 (нем.)

Исследован характер разрушения образцов полиэтилена низкого (I) и высокого (II) давления при действии кратковременных нагрузок (время действия силы 10^{-4} — 10^{-6} сек.). Участки разрушенных образцов, расположенные вблизи точки разрыва, исследовались рентгенографически и для них определялись степени кристалличности. Полученные данные сравнены с результатами испытаний в условиях обыкновенного разрыва. Установлено, что при кратковременном воздействии силы в кристаллич. частях образца возникает текстура. Размер зоны хрупкого разрушения увеличивается при кратковременном разрыве. Для I наблюдалось некоторое уменьшение степени кристалличности в зоне разрушения, а для II степень кристалличности несколько возрастала. Для I и II наблюдается увеличение размеров кристаллов. Для I наблюдается большее увеличение разрывной прочности, чем для II. Значения прочности при времени воздействия 10^{-6} сек. составляют для I 1100 и для II 185 кг/см^2 . Наблюдаемые изменения прочности рассматриваются в связи с результатами рентгеновского исследования разрушенных образцов.

Ю. Липатов
80094. Разрыв каучуков. Гринсмит (The tearing of rubber. Greensmith H. W.), Rheol. Elastomers, London—New York—Paris—Los Angeles, Pergamon Press, 1958, 113—120. Discuss., 120—121 (англ.)

Обзор последних работ по разрыву резин, выполненных в Британской исследовательской ассоциации каучуковой пром-сти. В работах установлен рациональный способ определения разрывного сопротивления резин и введено понятие о характеристич. энергии разрыва.

Т. Хазанович
80095. Влияние величины молекулярного веса полимеров на некоторые физико-механические свойства их вулканизатов. Поддубный И. Я., Рейх В. Н., Старовойтова Е. И., Назаров В. Г., Каучук и резина, 1958, № 2, 6—11

Исследована зависимость прочностных характеристик и эластичности вулканизатов от мол. веса (M) исходных полимеров для ряда отечественных натриевых и калиевых дивиниловых (I) и эмульсионных дивинилстирольных (II) каучуков, полученных в разных условиях. Для большинства исследованных образцов наблюдается характерный для полимеров данного типа вид зависимости основных физико-механических свойств от M исходного полимера. Установлено, что

при равных значениях M исходных полимеров вулканизаты II обладают значительно большей прочностью, чем вулканизаты I. Эти полимеры характеризуются также различными значениями M , выше которых прочность вулканизатов практически перестает зависеть от M (180—200 тыс. для II и 320—340 тыс. для I). Разрывная прочность вулканизатов линейно зависит от $1/M$. Значения M , при которых прочность вулканизатов практически равна 0—25 тыс. для II и 34 тыс. для I, кроме разветвленного калийдивинилового образца СКВ, полученного при 60°. Вулканизаты последнего обладают низкими значениями разрывной прочности и эластичности, которые практически не зависят от M исходного полимера. Предельные значения M полимеров, при которых вулканизаты термически упругие св-ва — 20 тыс. для II и 24 тыс. для I.

М. Мосевичкий
80096. Дифференциальный термический анализ смол. II. Мерфи, Пам, Дойл, Кертисс (Differential thermal analysis of resins. II. Murphy C. B., Palm J. A., Doyle C. D., Curtiss E. M.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 117, 453—454 (англ.)

Для изучения процессов, протекающих в термически активных неотвержденных смолах при изменении температуры, предложен метод дифференциального термического анализа, основанный на возникновении эдс. в цепи двух термопар, одна из которых помещена внутри изучаемого образца, а другая внутри стандартного в-ва, не претерпевающего изменений при повышении температуры. Этот метод позволяет обнаружить эндотермические и экзотермические реакции, протекающие в смолах при изменении температуры — окисление, дальнейшую полимеризацию и т. п. Метод проверен на примере полиэфирна основе малеата гликоля и триаллилцианурата, полученного с двумя различными инициаторами — пербензоатом трет-бутила и перекисью бензоила; показано, что в последнем случае происходит большее отверждение смолы за счет дальнейших реакций полимеризации при повышении температуры.

Н. Плат
80097. Сравнительное определение энергии когезии натурального и синтетического полиизопреновых каучуков. Шварц А. Г., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 3, 718—719

На основании изучения пространственной сетки вулканизатов из НК и синтетич. полиизопренового каучука (СКИ) и величин параметра μ взаимодействия полимера с r -рителем показано, что НК и СКИ обладают одинаковым межмолекулярным взаимодействием несмотря на различное содержание связей *цис*- и *транс*-1,4 и связей 1,2. Величина уд. энергии когезии обоих образцов также одинакова и составляет 68—69 кал/см^3 .

Н. Плат
80098. Поляризационная оптика полос разрыва супротерма. Шмидт (Polarisationsoptik von Reiß-Streifen aus Suprotherm. Schmidt W. J.), Kolloid-Z., 1957, 155, № 2, 116—118 (нем.)

Обсуждаются поляризационные явления, возникающие при прохождении света через полосы супротерма — особым образом приготовленной поливинилхлоридной пленки.

А. Генкин
80099. Сшивание сополимеров акриловых эфиров и бутадиена гидроокисями щелочноземельных металлов. Купер, Берд (Cross linking of butadiene-acrylate polymers by alkaline earth hydroxides. Cooper W., Bird T. B.), Industr. and Engng. Chem., 1958, 50, № 5, 771—776 (англ.)

Исследован процесс вулканизации сополимеров бутадиена с этил- и метилакрилатом с применением в качестве сшивающего агента гидроокисей щелочноземельных металлов. Установлено, что физико-механические свойства вулканизатов зависят от состава сополимера, степени конверсии в ходе сополимеризации

и от толщины образца. Процесс сшивания заметно ускоряется в присутствии соединений, содержащих большое число гидроксильных групп (крахмала, глюкозы, маннитола). Активирующее действие на процесс сшивания оказывают также добавки различных гликолей. Наиболее подробно исследована вулканизация под влиянием гидроокиси кальция. Однако, гидроокиси других щелочно-земельных металлов являются более эффективными вулканизирующими агентами. Скорость вулканизации сополимера с этилакрилатом меньше, чем сополимера с метилакрилатом. Наибольшая скорость вулканизации достигается, если в качестве акрилового компонента применить 2-цианозтил-акрилат. Повышение содержания акрилового компонента в сополимере выше необходимого для образования сетки, приводит к ухудшению механич. свойств вулканизатов. Механизм отверждения заключается в протекании реакции щелочного гидролиза и образования солевых мостиков между цепями сополимера. Так как растворимость гидроокисей в углеводородной среде мала, то сшивание происходит вблизи поверхности частиц гидроокиси. Активирующее действие добавок гидроксисодержащих соединений заключается в их способности растворять гидроокиси и тем самым улучшать их контакт с полимерными цепями.

Ю. Липатов

80100. Диэлектрические свойства и вязкоупругость высокомолекулярных веществ. Иванаги Сигэо, Ода Тосэй, Сома-Дзюнкити, Кобунс, 1958, 7, № 1, 47—52 (японск.)
Обзор. Библ. 20 назв.

80101. Диэлектрические потери кристаллических неполярных полимеров. Кабин С. П., Михайлов Н. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1958, 22, № 3, 325—328. Дискус., 328—329

Показано наличие релаксационных диэлектрич. потерь для полиэтилена и политетрафторэтилена, связанных с присутствием в молекулах полимеров ионных полярных радикалов. Отличием полиэтилена от аморфных полимеров является наличие при данной т-ре трех релаксационных процессов. Для обоих полимеров релаксационные процессы проявляются на частотах 10^4 — 10^7 гц и могут быть описаны одинаковыми временами релаксации и одной и той же энергией активации для механич. и диэлектрич. потерь.

Ю. Липатов

80102. Диэлектрические свойства эфира канифоли. Сен, Бхаттачария (The dielectric properties of ester gum. Sen A. K., Bhattacharya G. M.), Indian J. Phys., 1958, 32, № 2, 49—61 (англ.)

Исследованы диэлектрич. свойства эфира канифоли в интервале т-р 22—140 и в интервале частот 400 гц — 300 кгц — диэлектрич. проницаемость ϵ' , фактор диэлектрич. потерь ϵ'' и тангенс угла диэлектрич. потерь $\text{tg } \delta$. Вблизи точки размягчения ($\sim 79^\circ$) для наиболее низких частот 400 и 1000 гц наблюдается максимум ϵ' , приближающийся к статич. значению ϵ'_0 . Наблюдается обычное смещение максимума поглощения ϵ'' — ϵ''_m как функции от т-ры при заданной частоте; максимум ϵ'' при частотах 400 гц, 1, 5, 10 и 50 кгц соответствует т-ре 84, 87, 94, 99 и 106° соответственно. Пики, соответствующие более высоким частотам и большим т-рам, становятся более плоскими и ϵ''_m уменьшается (так, при 400 гц $\epsilon''_m = 0,296$ при т-ре 84° , а при 300 кгц $\epsilon''_m = 0,246$ при т-ре 122°). Кривые зависимости (ϵ''/ϵ''_m) как функции от (f/f_m) оказываются более плоскими и широкими, чем это следует из теории Дебая с одним временем релаксации (f — частота; f_m — частота, соответствующая максимуму ϵ''_m). Производится оценка времени релаксации τ для каждой т-ры на основе простой теории Дебая, причем вследствие наличия отклонения от про-

стого дебаевского механизма τ оказывается функцией т-ры. Определяются эффективные размеры ориентирующихся диполей (зависят от т-ры), которые лежат в пределах $a = 1,41$ — $1,87$ А. Значение $a \approx 1,5$ А указывает на то, что ориентирующейся группой в эфире канифоли является ОН-группа. Ю. Готлиб

80103. Диэлектрические свойства крахмала. I. Обладать звуковых частот. II. Процесс высокочастотных потерь. Оно, Кугэ, Коидзуми (Dielectric properties of starch. I. Audio frequency region. II. High frequency loss process. Оно Сôzaburo, Kuge Takashi, Koizumi Naokazu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1958, 31, № 1, 34—40, 40—45 (англ.)

I. С помощью моста Шеринга измерены диэлектрич. постоянная (ϵ') и тангенс угла диэлектрич. потерь (ϵ'') α - и β -модификаций картофельного крахмала. Образцы высушивались до постоянного веса, а затем выдерживались разное время на воздухе. По увеличению веса определялся процент адсорбированной воды, который колебался в опытах от 0,0 до 13,9%. Измерения производились в стеклянной ячейке, где образец крахмала диспергировался в жидком парафине, при частотах от 250 до 8000 гц и т-рах от -70 до $+80^\circ$. ϵ'' для всех образцов при определенной т-ре (выше 0°) претерпевает резкий подъем, который совершается при тем меньшей т-ре, чем больше кол-во адсорбированной воды. Это явление названо авторами «низкочастотным процессом потерь» в крахмале в отличие от «высокочастотного процесса потерь», который при низкой частоте (4 кгц) наблюдается в области т-р от -40 до -50° в виде очень размытого максимума ϵ'' и дисперсии ϵ' (см. часть II). Обе модификации крахмала ведут себя качественно совершенно одинаково. Низкочастотный процесс потерь рассматривается как результат наложения электрич. проводимости материала и поверхностной поляризации (типа Максвелла — Вагнера), как это описывалось ранее (Reddish W., Trans. Faraday Soc., 1950, 46, 459). В этих явлениях большую роль играет вода, адсорбированная на гранулах крахмала. Из эксперим. данных вычислены возможная энергия активации проводимости, 15—12 ккал/моль, а также уд. поляризация крахмала при разном содержании воды.

II. Исследованы диэлектрич. свойства крахмала с помощью Q-метра при частотах 190—3000 кгц в области т-р от -60 до $+40^\circ$. Подробно исследована область высокочастотного процесса потерь, который проявляется в появлении резкого максимума ϵ'' при частоте 100—700 кгц и т-рах от $+10$ до -50° (в зависимости от содержания воды) и дисперсии ϵ' . Наблюдаемое явление связывается с заторможенным вращением ОН-групп крахмала и адсорбированной воды. Энергия активации этого процесса из данных опыта ~ 11 ккал/моль. Показано, что свободная энергия активации и среднее время релаксации по Эйрингу уменьшаются с ростом кол-ва адсорбированной воды. α - и β -модификации различаются в зависимости ϵ' (макс.) от т-ры. Это связано с большим порядком расположения ОН-групп в мицелле β -модификации крахмала. В. Кушнер

80104. Зависимость диэлектрической постоянной полиэтилена от его плотности. Ланца, Германи (The density dependence of the dielectric constant of polyethylene. Lanza V. L., Herrmann D. B.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 118, 622—625 (англ.)

Предложена упрощенная ф-ла для расчета диэлектрич. постоянной ϵ чистого полиэтилена (I) и его смесей с неполярными компонентами в зависимости от плотности ρ : $\epsilon = 2,276 + 2,01 (\rho - 0,9200)$. Проведено сравнение значений ϵ , рассчитанных по ф-ле и найденных экспериментально для различных образцов I, смесей двух образцов I и смесей I-бутилкаучук,

и показано, что значения ϵ совпадают с точностью до 0,1%.

80105. Электрическая прочность полиэтилена при высоких частотах. Брагин С. М., Изв. АН СССР. Сер. Физ., 1958, 22, № 4, 387—391. Дискус., 413—414

Исследована зависимость пробивного напряжения полиэтилена от частоты, изменявшейся в пределах 30—100 Мгц. Определены также пробивные напряжения для проводов с полиэтиленовой изоляцией и различных образцов тефлона. Описана схема применений ВЧ-высоковольтной аппаратуры.

80106. Расплавы высокомолекулярных веществ. Чжу Сю-чан, Гаофэнцза тунсюнь, 1957, 1, № 2, 122 (кит.)

80107. Вязкость при плавлении высокомолекулярных веществ. Такаинаги Мотоо, Кобунси, 1958, 7, № 2, 106—112 (японск.)

Обзор. Библ. 50 назв.

80108. Вязкостные свойства пластмасс и их прикладное значение. Ронзонни (Lo scorrimento viscoso delle materie plastiche e la sua importanza nelle applicazioni pratiche. Ronzoni I.), Materie plast., 1958, 24, № 2, 114—123 (итал.)

Популярная статья.

80109. Вязкая деформируемость и текучесть как процесс перемены мест. Хольцмюллер (Viskose Verformbarkeit und Fließen als Platzwechselvorgang. Holz Müller W.), Kolloid-Z., 1957, 153, № 2, 110—116 (нем.)

Под воздействием теплового движения и внешних сил увеличивается вероятность перемены мест частиц тела (молекулами или частями молекул) в направлении механ. или магнитных сил. Эти перемещения частиц проявляются внешне в виде деформации тел, текучести и релаксации. В результате взаимодействия отдельных частиц тела (силы валентных связей, дисперсионные, дипольные и кулоновские силы) их перемещения аналогичны распространению в телах тепловых волн. Интерференция этих волн приводит к гауссову распределению амплитуды колебаний частиц, а следовательно, к больцмановскому распределению энергии колебаний. Последнее нарушается, если длина тепловой волны больше $4a$ (a — расстояние между соседними частицами). При прохождении тепловой волны изменяется потенциальная кривая, фиксирующая положение каждой данной частицы в теле. Перемена места частицей возможна, если разность кинетич. энергий колебаний соседних частиц больше или равна разности их потенциальных энергий. На основании больцмановского распределения вычисляются вероятность и частота переходов частиц, а также энергия активации переходов. В случае полимеров (пластично-деформируемых тел) энергия активации зависит от t -ры и для большей части возможных переходов очень велика. Поэтому для осуществления перехода нужно совершить большую работу. При повышении t -ры увеличивается число свободных мест в структуре тела, а следовательно, появляются новые возможности переходов. Получены аналогичные выражения для коэф. вязкости и времени релаксации процесса перемены мест. Показано, что равновесная частота перехода для случая связанных частиц равна частоте переходов свободных частиц при более низких t -рах.

80110. Скорости диффузии пластификаторов в поливинилхлоридных композициях. III. Измерение вязкости методом вибрирующей пластинки. Киккава (Kikkawa Michio), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1958, 15, № 154, 95—104 (японск.; рез. англ.)

Вязкость пластифицированного поливинилхлорида измерена методом вибрирующего язычка при частоте 50 гц (η_{50}) в области t -р 20—120° и при содержании пластификаторов 20—60%. При 100—120° η_{50} выражается ур-нием: $\lg \eta_{50} = 3,4 \lg w_2 + K$, где w_2 — весовая доля полимера. При более низких t -рах η_{50} увеличивается быстрее, чем это следует по ур-нию. Между $\lg \eta_{50}$ и $1/T$ (T — абс. t -ра) линейной зависимости не установлено. Кажущаяся энергия активации η_{50} уменьшается с повышением t -ры и при 20—50° почти равна кажущейся энергии активации, вычисленной по коэф. диффузии. Часть I см. РЖХим, 1958, 66351.

80111. Типы высокополимеров. Бон (Design in high polymers. Bawn C. E. H.), Proc. Chem. Soc., 1958, May, 139—144 (англ.)

Краткий обзор методов получения стереоспецифич. полимеров. Библ. 14 назв.

80112. Кинетика полимеризации n -бутилметакрилата. Матыска, Кёслер, Шрайер (Kinetika polymerace n -butylmethakrylátu. Matyska Bohumir, Kössler Ivo, Šrajer Vratislav), Chem. listy, 1957, 51, № 12, 2287—2294 (чешск.)

Исследована кинетика блочной полимеризации n -бутилметакрилата (I), инициированной термич. распадом перекиси бензоила. Определены кинетич. константы отдельных процессов. Значения, найденные для блочной полимеризации I, незначительно отличаются от соответствующих значений для метилметакрилата. Присутствие бутилового эфира α -оксимасляной к-ты слабо влияет на полимеризацию I; присутствие n -бутилового спирта, изобутилового спирта и дибутилового эфира замедляет скорость р-ции (до 10% при введении 5% добавки). На степень полимеризации оказывает большое влияние присутствие изобутилового спирта. Вода на скорость полимеризации не влияет до конверсии $\sim 15\%$. Скорость р-ции постоянна до глубины полимеризации 40%, после чего быстро возрастает. Взрывной характер процесса полимеризации не обнаружен.

80113. Распределение по величине и составу блочных сополимеров, синтезированных третично-аминным методом. Бамфорд, Уайт (Size and composition distributions in block copolymers prepared by the tertiary base method. Bamford C. H., White E. F. T.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 2, 278—286 (англ.)

Для блочных сополимеров (БС), синтезированных описанным ранее методом (см. РЖХим, 1958, 66382), показано, что число ($P_{a,b}$) БС, содержащих a звеньев мономера A и b звеньев мономера B , зависит от a и b следующим образом: $P_{a,b} = [Sv] \alpha^{a-1} (1-\alpha) \beta^{b-1} (1-\beta)^2$ (1), где $[Sv]$ — полная конц-ия заполомеризовавшегося B , α и β — вероятности продолжения полимерных цепей в случае полимеризации A и B соответственно. Функция $P_{a,b} = f(a, b)$ представлена в виде трехмерной модели топографич. типа. Из ур-ния (1) получено распределение БС по длинам цепи ($r = a + b$) при заданном составе ($a : b = c$) БС и распределение БС по c при заданном r . Показано, что примесь привитого сополимера при синтезе БС составляет от конц-ии БС долю, равную $k'/k'' (1-\alpha)$, где k' и k'' — константы скорости передачи цепи либ-ым звеном и концевой группой полимера (I), состоящего из A ; следовательно, с увеличением степени полимеризации I, равной $1/(1-\alpha)$, конц-ия примеси возрастает, хотя при этом и получаются БС большего размера. Поскольку БС, синтезированные таким образом, неоднородны по составу и размеру, для увеличения их однородности, по мнению авторов, целесообразно было фракционировать I перед синтезом, либо же удалить из него полимеры низкого мол. веса

растворением в подходящем р-рителе. Г. Королев
80114. Исследование полимеризации хлористого
винила. III Полимеризация в системе перекись моно-
мера — восстановитель. IV. О водной полимериза-
ции. Уно, Йосида (Uno Taizo, Yoshida
Keinosuke), Кобунси кагаку, Chem. High Polym.,
1957, 14, № 149, 448—454; № 151, 602—608 (японск.;
рез. англ.)

III. Перекись мономера, полученная окислением ви-
нилхлорида (I) кислородом, служит компонентом
окислительно-восстановительной системы с Na_2SO_3 ,
 FeCl_2 и NaHSO_3 . Перекись винилацетата также ини-
циирует полимеризацию I. Перекись метилметакрила-
та непригодна для этой цели. Лучшим восстановите-
лем является Na_2SO_3 . Триэтанолламин, диметиланилин
и O_2 ингибируют полимеризацию, инициированную
указанными системами. Лаурилсульфат Na — лучший
эмульгатор и в отсутствие инициатора почти не вы-
зывает полимеризацию. Константа Хатгинса k' боль-
ше, чем обычно, что указывает на большую степень
разветвленности образующихся полимеров.

IV. Механизм суспензионной полимеризации I ис-
следован с помощью электронного микроскопа. Число
частиц, образующихся в начальной стадии полиме-
ризации, не изменяется в ходе всего процесса. Скорость
полимеризации и число частиц соответственно
пропорциональны конц-ии инициатора в степени $1/2$
и $2/3$. Полимеризация идет с ускорением. Получено
уравнение для зависимости процента превращения (W)
от времени (t): $W = kt^{1,29}$. Часть II см. РЖХим, 1958,
69613.

80115. α,β -Непредельные кетоны. II. Реакции сопо-
лимеризации транс-циннамилферроцена. Колеман,
Рауш (α,β -Unsaturated ketones. II. Copolymeriza-
tion reactions of transcinnamoylferrocene. Coleman
L. E., Jr, Rausch M. D.), J. Polymer Sci., 1958, 28,
№ 116, 207—211 (англ.; рез. франц., нем.)

Транс-циннамилферроцен (I) не полимеризуется ни
в массе, ни в р-ре. Сополимеризация с винильными
соединениями проводилась в массе или в р-ре (бензол,
диметилформамид) с применением динитрила азобизо-
масляной к-ты. Сополимеризация с диенами проводилась
в эмульсии по стандартному рецепту для
GR—S. При сополимеризации стирола и акрилонит-
рила, а также метилметакрилата с I достигается вы-
сокая конверсия мономеров, и состав сополимера со-
ответствует составу исходной смеси. Для этилакрилата
и 1,1-дигидроперфторбутилакрилата получена лишь
низкая конверсия. Для полученных сополимеров опре-
делена растворимость в бензоле и диметилформамиде.
Дивинил и изопрен образуют твердые каучукоподоб-
ные сополимеры с I; конверсия составляет лишь
5—15%; полимеры характеризуются чередованием
кетонных и диеновых звеньев. Получение сополиме-
ров с высоким содержанием I представляет значи-
тельные трудности. Некоторые полимеры обнаружили
хорошую клеящую способность; другие могут найти
применение в качестве добавок к смазочным маслам.
Часть I см. РЖХим, 1958, 69636.

80116. Полимеризация окиси пропилена в присут-
ствии триэтилалюминия. Камбара, Хатано
(The polymerization of propylene oxide by triethyl-
aluminum. Kambara Shu, Tatano Masahiko),
J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 584—586 (англ.)
Окись пропилена (I) в присутствии триэтилалюми-
ния (II) в *n*-гексане (III) дает высокомолекулярный
полимер с хорошим выходом (I 4 мл, II 1,15 мол.% к
I, III 10,5 мл, т-ра 40—120°, время 20—70 час.) При-
веденная вязкость (ПВ) р-ров полимера в бензоле при
35° не выше 1,0. При ПВ > 0,7 полимеры — бесцвет-
ные воски, при ПВ < 0,5 — желтоватые жидкости.
С повышением т-ры р-ции ПВ падает, выход полимера

увеличивается; ПВ почти не зависит от времени р-ции.
С увеличением конц-ии II до 5,75 мол.% ПВ падает
от 0,77 до 0,45, выход растет мало. Добавка FeCl_3 при-
водит к возрастанию ПВ; TiCl_4 и ZnCl_2 неэффективны.
Оксапиклобутан и 2-метилоксапиклобутан в присут-
ствии II дают полимеры, но более низкомолекуляр-
ные, чем I; тетрагидрофуран не полимеризуется.

Т. Гриценко
80117. Реакция четыреххлористого титана с винил-
ацетатом. Карбонно, Рис (Reaction of titanium
tetrachloride with vinyl acetate. Carboneau L. J.,
Rees R. W.), Chemistry and Industry, 1958, № 22,
656 (англ.)

Винилацетат и TiCl_4 при 0°—15° образуют акви-
молекулярный комплекс, медленно разлагающийся
при 0° и быстро при 60°. Комплекс с CH_3OH образует
монометоксильное производное ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{OCH}_3$),
устойчивое при комнатной т-ре и разлагающееся при
нагревании.

А. Арест-Якубович
80118. Исследование сополимеризации изопрена и
дивинила бутиллитием. Ракова Г. В., Корот-
ков А. А., Докл. АН СССР, 1958, 119, № 5, 982—985
Определены составы сополимеров и скорости со-
вместной полимеризации изопрена (I) и дивинила с
помощью LiC_4H_9 при 50°. Для определения составов
применялся I, содержащий C^{14} . Константы сополиме-
ризации $r_1 = 0,47 \pm 0,03$ (I), $r_2 = 3,38 \pm 0,14$. Началь-
ная скорость сополимеризации отвечает скорости раз-
дельной полимеризации дивинила. При раздельной
полимеризации более активен I. Наблюдаемое «обра-
щение» активности мономеров объяснено преоблада-
нием молекул дивинила в оболочке, окружающей ак-
тивный центр.

А. Арест-Якубович
80119. Полимеризация изобутилена под влиянием
фтористого бора на окиси алюминия. Топчиев
А. В., Алявдина Л. А., Докл. АН СССР, 1958,
119, № 5, 957—960

Приведены данные о выходе различных фракций
полимера $\text{изо-C}_4\text{H}_8$, полученного при взаимодействии
с BF_3 на Al_2O_3 , в зависимости от т-ры и объемной
скорости. Преимущественно происходит димеризация
с одновременной изомеризацией. Конверсия $\text{изо-C}_4\text{H}_8$
через 8 час. в отсутствие носителя равна 18,7%, в при-
сутствии Al_2O_3 60—70%, в присутствии активирован-
ного угля 96%.

А. Арест-Якубович
80120. Полимеризация олефинов в высокомолеку-
лярные продукты на окисных катализаторах. Топ-
чиев А. В., Кренцель Б. А., Перельман
А. И., Успехи химии, 1957, 26, № 12, 1355—1373
Обзор. Библ. 73 назв.

Т. Гриценко
80121. Из области гетероцепных полиамидов. Сооб-
щение 3. О кинетике полимеризации ϵ -капролакта-
ма в присутствии гексаметилендиаммонийадипина-
та. Сообщение 4. Исследование кинетики образова-
ния смешанных полиамидов из солей гексаметилен-
диамина. Харитонов В. М., Фрунзе Т. М.,
Коршак В. В., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957,
№ 9, 1134—1136; 1136—1138

III. Изучалась р-ция полимеризации ϵ -капролакта-
ма (I) в присутствии гексаметилендиаммонийадипи-
ната, которая проводилась при 195, 205 и 215° в р-ре
трикрезола при конц-ии исходного мономера 40 и 45%.
На первых стадиях р-ции кол-во полимера и его мол.
вес быстро возрастают. Число молей полиамида после
достижения известного уровня уже почти не изме-
няется и несколько увеличивается, по-видимому, уже
за счет гидролиза макромолекул полиамида и I под
влиянием выделяющейся воды. Обменные р-ции при-
водит к уменьшению коэф. полидисперсности поли-
амида, а также уменьшению кол-ва низкомолекуляр-
ных олигомеров. Полимеризация I — бимолекулярная
р-ция с энергией активации 24 150 кал/моль.

IV. Изучалась кинетика совместной поликонденсации гексаметилендиаммонийадипината и азелаината при 250° в р-ре трикрезола. Увеличение суммарной начальной конц-ии приводит к повышению скорости р-ции, изменение же начального соотношения исходных в-в при одной и той же начальной конц-ии почти не оказывает влияния на скорость р-ции, но приводит к получению полиамидов с более высокими значениями мол. веса. Общие закономерности, установленные для поликонденсации каждой соли в отдельности, сохраняются и в случае совместной поликонденсации. Различие заключается в изменении состава образующегося сополимера в процессе полимеризации: на начальных стадиях р-ции в сополимере содержатся преимущественно остатки адипиновой к-ты; постепенно кол-во азелаиновой к-ты, входящее в состав сополимера, увеличивается, и через 6 час. полиамид имеет тот же состав, что и исходная смесь мономеров. Механизм р-ции объясняется наличием обменных р-ций, протекающих наряду с поликонденсацией. Различие в реакционной способности исходных в-в сказывается лишь на первых этапах р-ции и не влияет на состав конечного продукта. После образования значительных кол-в полиамида все большую роль приобретают обменные превращения, приводящие в конечном счете к уравниванию состава образующегося полиамида и исходной реакционной массы и протекающие с достаточной скоростью. Таким образом, в отличие от радикальной полимеризации в данном случае состав сополимера определяется не кинетикой процесса, а соотношением исходных в-в и условиями достижения равновесия. Сообщение 2 см. РЖХим, 1958, 76126.

Н. Мотовилова
80122. Состав сополимеров полиэфирных смол. Робертсон, Шеперд (Copolymer composition of polyester resins. Robertson W. G. P., Shepherd D. J.), Chemistry and Industry, 1958, № 5, 128—127 (англ.).

Ненасыщенный полиэфир — полипропиленфумарат (I) отверждался путем сополимеризации с винилацетатом (II), стиролом (III), метилметакрилатом (IV), метилакрилатом (V), и акрилонитрилом (VI) при соотношении кол-в полиэфира и мономера 70:30 (вес.%). Из значений констант сополимеризации для эфиров фумаровой к-ты с II, и принимая для системы с V r_m в пределах 5—20 и $r_F \sim 0$ (r_m и r_F относятся соответственно к мономеру и эфиру), рассчитан дифференциальный состав сополимеров I с II, III, IV, V и VI. dM/dF (M и F — конц-ии ненасыщенности мономера и I соответственно) возрастает в ряду II, III, VI, IV; в этом же направлении происходит уменьшение разрывного удлинения и прочности сополимеров.

Т. Гриценко
80123. Слабые места в молекулярной цепи целлюлозы натуральных волокон. Паризо, Шампетье («Points sensibles» dans la chaîne moléculaire de la cellulose des fibres naturelles. Parisot A., Champetier G.), Chimie et industrie, 1957, 77, № 6, 1317—1324 (франц.; рез. англ., исп.).

Для обозначения слабых мест в мол. цепи целлюлозы (II) натуральных волокон авторы применяют термин «points sensibles» (ЧМ). Увеличение механич. прочности натуральных волокон II во влажном состоянии объясняется упорядоченным размещением ЧМ в цепи макромолекул. Они поддаются действию воды и хим. реагентов. Под действием хим. реагентов степень кристаллич. состояния II повышается, сорб-

ция воды падает. При хим. деструкции II механич. прочность во влажном состоянии равна прочности в сухом состоянии. Степень полимеризации (СП) (определение по вязкости р-ра II в купроэтиленидиамина) при этом приближается к 600. Хроматография на бумаге продуктов гидролиза II на разных стадиях деструкции под влиянием гипохлорита позволяет заключить, что ЧМ являются результатом включения остатков ксилозы и арабинозы между цепями полиглюкозных остатков. ЧМ располагаются через 600—700 элементарных единиц II (по данным Шарплесса I на 600). Пространственное расположение такой цепи способствует понижению хим. устойчивости. В лагружных слоях клеток II находят морфол. элементы (спиралевидная лента), исчезающие под повторным воздействием гипохлорита. Значения СП при этом равняются 600. Сделано заключение, что природа ЧМ окончательно не выяснена. Д. Кантер
80124. Применение $Ba(OH)_2$ для избирательного осаждения гемицеллюлоз. Мейер (Barium hydroxide as a selective precipitating agent for hemicelluloses. Meier Hans), Acta chem. scand., 1958, 12, № 1, 144—146 (англ.).

Предложено комплексы маннана (I) и глюкоманнана (II) получать прибавлением к водн. р-рам гемицеллюлоз (ГЦ) небольших кол-в $Ba(OH)_2$. Образование комплексов объясняется вероятной р-цией соседних *цис*-ОН-групп при 2-ом и 3-м атомах С маннозы (III). ГЦ растворяют в воде или разб. р-ре NaOH, прибавляют насыщ. р-р $Ba(OH)_2$, осадок центрифугируют, очищают растворением в воде и повторным осаждением $Ba(OH)_2$. Осадок растворяют в 2 н. CH_3COOH и осаждают ГЦ из р-ра спиртом, промывают смесью спирта и воды, спиртом и эфиром. Для колич. хроматографии на бумаге применяют систему этилацетат — CH_3COOH — вода (3:1:3), для разделения глюкозы (IV) и галактозы (V) — систему этилацетат — пиридин — вода (2:1:2). Ва-комплексы I и II легко растворимы в разб. к-тах и даже в воде, но нерастворимы в органич. р-рителях и *Си*-этилендиамина. Пример осаждения: состав исходной смеси ГЦ из ели (в %): V 7,1; IV 10,4; III 19,8; арабинозы (VI) 6,6; ксилозы (VII) 56,1; фракция а) (осажденная $Ba(OH)_2$, в %): V 12,9; IV 17,1; III 51,8; VI 3,8; VII 14,4; фракция б) (в-ва, остающиеся в р-ре, в %): V 1,8; IV 3,6; III 1,4; VI 9,8; VII 83,4. При растворении фракции а) в воде и прибавлении «цетавлона» (четвертичные соли NH_4) в гидролизате осадка определяют VII, VI и V наряду с меньшими кол-вами IV и III, в то время как чистый II остается в р-ре, что позволяет предположить наличие галактоарабосилана. Метод осаждения $Ba(OH)_2$ можно использовать в качестве дополнения к существующим методам фракционирования и очистки полисахаридов.

Ю. Вендельштейн

80125 К. Полиамиды. Хопфф Г., Мюллер А., венгер Ф. Перев. с нем. М., Госхимиздат, 1958, 452 стр., илл., 21 р. 20 к.

Г См. также разделы Синтетические полимеры. Пластмассы; Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия; Каучук натуральный и синтетический. Резина; Искусственные и синтетические волокна; Целлюлоза и ее производные. Бумага. Кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки и рефераты: Физ. св-ва высокополимеров 76856, 77869, 76870, 76898

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- А**
- Абдуллаев Р. Н. 76977, 77002
Абдусалимов Н. 77203
Абилов А. Л. 79608
Абинин Г. Л. 76180
Аблов А. В. 76941
Абрамов Д. М. 77999
Абрамов М. К. 77272
Абрамова В. Ф. 78084
Абрамян Э. Г. 79475
Абрашева П. 77380
Абросимова Л. Н. 76443
Авилов Г. В. 78947
Авотина М. П. 76216
Агабабян А. А. 79458
Агава 79171
Агаларов М. С. 78131
Агасян П. К. 77212, 77224
Агеев Н. В. 76658
Аглицев К. К. 77419
Агранович В. М. 76487
Адати 77668
Ажогин Ф. Ф. 78012
Азаров К. П. 73455
Азизбеков Ш. А. 76977
Айба 76445
Аншпин П. А. 77407
Ансюк А. Ф. 78102
Анутагава 78257
Анютин М. С. 79530
Аляндаренко Т. Т. 78367
Александров И. В. 76643
Александрова Г. В. 77560
Александрова О. А. 76632
Аленин Н. 79478
Аленин В. И. 79759
Аленин Е. А. 79015
Аленчинова И. Ф. 77334
Алесковский В. В. 77348
Алехин Д. 78555
Алиев Р. К. 78693
Алиев Ш. Б. 79076
Алимарин И. П. 77181, 77279
Аллан З. И. 77595
Алферов В. В. 78702
Албова Е. В. 77131
Альтер Е. Н. 78708
Альтерман Л. С. 78989
Альтшулер Л. В. 76609
Аляндина Л. А. 80119
Амелин А. Г. 78246
- Амирова С. А. 78245
Амирханов Х. И. 76996
Ан В. В. 77565
Анатовская В. С. 78181
Андабурский С. И. 78241
Андакушкин В. Я. 79743
Ан Ли Тхэ 77317, 78254
Андреев В. И. 76758
Андреев В. М. 77549
Андреев В. Н. 76221
Андреев Д. Н. 77718
Андреева М. Г. 77417
Аникина М. П. 76590
Анисимов А. Ф. 78133
Аносов В. И. 79558
Антипин Л. Н. 76804
Антокольская М. Я. 79342, 79351
Антонова Л. Г. 76747
Антонова Э. Р. 79660
Антошин Е. В. 79687
Аони 77917
Аони 78950
Аоно С. 76250
Араи 77665
Аракава 76675
Аракава М. 79844 П
Аракелиан О. И. 78270
Арани 78978
Арапов Н. В. 78366
Арбузов Б. А. 77802
Арбузова И. А. 77530
Арван Х. Л. 77266
Арсламбеков В. А. 76730
Арсланов Х. А. 77421
Артамонов П. А. 79177
Арустамова Ф. А. 79089
Архаров В. И. 76480
Аршанский И. П. 77082
Асан 79264
Асано 77684
Асахара 78257
Аскарова 79616
Асахи 76453
Асахино 77335
Асинкритов Ф. А. 78409
Асинума 76445
Аскадский А. А. 76741
Аскаланов В. В. 78528
Астахов А. И. 76909
Ато 77162
Атрошенко В. И. 76138
Афанасьев А. С. 76822
- Афанасьев Б. Н. 79578
Афанасьев Г. Д. 77012
Ахмедов К. С. 80038
Ахрем А. А. 77560
- Б**
- Бабаева В. П. 76672
Бабешкин А. М. 76593
Бабичев Ф. С. 77701
Бабю А. К. 76943, 77331
Бабушкин А. А. 76333
Багаряцкий Ю. А. 76414, 76415
Багбанлы И. Л. 77315
Байер К. 77584
Байлук В. В. 79286
Байрамалибеги Э. Г. 76977
Балабанов А. Е. 79326
Баладин А. А. 76751
Балбанян А. А. 79474
Банновский Ю. А. 77667
Барабанов М. И. 79253
Баранецкая Н. К. 77664
Бараян В. П. 76182
Баранов В. И. 76593
Баранов С. Н. 77699
Баранова Н. А. 77522
Барановская Г. П. 77006
Баранчик Н. М. 77485
Барбанадзе Е. О. 78492
Бардышев И. И. 77803, 77804
Баркан А. С. 76139
Барницкий Е. Н. 76996
Бархударян М. Г. 77490
Басалаев М. И. 77411
Басалаева Н. Я. 77411
Басаман К. 79289
Баскаков М. П. 77076
Батран Е. Н. 76506
Бахаров А. И. 79760
Бахши-заде А. А. 77574
Баширов А. Н. 76755
Безбородов М. А. 76663, 78409
Безрадецкий Г. Н. 79010
Безуглов И. Е. 79162
Белый С. 79477
Беленькая Г. М. 78715
Беличенко В. Г. 77018
Белобородов В. В. 79160
Белов И. В. 77005
Белов Н. В. 76412
- Белых К. Г. 79329
Бельневич П. И. 76722
Бельчикова Н. П. 77083
Беньковский В. Г. 78061
Берадзе Г. А. 78491
Березовский В. М. 77840
Беренштейн Л. Е. 76631
Берлин А. А. 79560, 79584
Бернштейн В. Н. 78742
Бинкулов А. З. 79130 П
Бинсон Я. М. 77441
Бирюкова-Гайлис К. Я. 77306
Блинов В. И. 76758
Бобко П. С. 78136
Богачов Г. Н. 78277
Богданов В. С. 76764
Богданов Г. А. 76699
Богданов М. И. 77561
Богданова Г. В. 77765
Богданова М. В. 77522
Богина Л. Л. 79782
Богословская Т. М. 78061
Богуславский А. М. 78548
Богуславский Д. Б. 79760
Болотов Б. А. 77522
Бондаренко А. В. 77561
Боргарт А. А. 76383
Боресков Г. К. 77941
Борисов А. Е. 77464, 77465
Борисов Г. 78921
Борисов С. В. 76412
Боровинский Л. А. 76238
Бородай Л. М. 78538
Бородкин В. Ф. 77660
Бочкова В. М. 77278
Бочкова О. П. 77304
Брагин С. М. 80105
Бражнин М. И. 76609
Брандт С. В. 76996
Брауде М. В. 77488
Бровнов Г. Н. 77082
Бродский А. М. 79102
Брон В. А. 78388
Броновицкая Н. С. 78479
Брудницкая М. А. 76950 Д
Бруевич С. В. 77111
Брунер А. Б. 77754
- Буачидзе С. И. 79378
Булевский О. Б. 77210
Будников П. П. 78490
Бура Г. Г. 77069
Бурба Р. П. 78373
Бурда Н. И. 78827
Бурксер Е. С. 76998
Бурянова А. Б. 80062
Бусев А. И. 77211, 77223
Бутомо С. В. 77421
Бутт Ю. М. 78492
Бухман С. П. 77237
Быков В. А. 77995
Быков В. Н. 76444
Быков В. Т. 77057
Быков Г. В. 76258, 76260
Быков И. Е. 77324
Быховская М. С. 78169
- В**
- Вайваде А. Я. 78083
Вайнберг А. 79411
Вайнштейн Б. К. 76403
Вайнштейн С. Л. 78167
Вакабаяси 78949
Вакабаяси А. 78384
Вакабаяси С. 78384
Ванаг Г. Я. 77552
Ван Цзянь-хуэй 78973
Ван Цуй-хэн 78686, 78687
Ван Чэн-хуэй 79259
Варгафтин Н. Б. 76680
Вартанян А. Т. 76526, 76532
Васенно Е. Н. 76398
Василенко Б. Д. 78224
Васильев А. А. 78842
Васильева Г. Г. 79982
Васильева Н. Л. 77258
Васильчикова Е. И. 79015
Ватанабе 76445
Ватанабе 76676
Ватанабе 78312
Ватанабе 79868
Ватанабе Т. 76401
Ватанабе Я. 78351 П
Вашков В. И. 78726
Ваяку 78980
Вейдеман Е. В. 79820
Вейсбанд И. М. 78263
Великанов А. А. 76795

Авторский указатель

- Великославинский Д. А. 77008
Венгер Ф. 80125 К
Вендрих М. С. 76682
Верتمان А. А. 77416
Вершинина О. А. 77113
Веселов В. В. 79123
Веселовская Н. 79423
Ветренко Е. А. 76653
Внуздаев С. Т. 77132
Вилесов Г. И. 77887
Вильнер В. А. 78549
Винковедная С. Я. 77235
Виноградов А. 79452
Виноградов А. П. 76999
Виноградов М. И. 77407
Виноградов С. И. 76444
Виноградова А. Д. 77228
Вирник Е. М. 79123
Вихорева Т. А. 77341
Вишнепольская Ф. А. 79162
Владимирова В. М. 77238
Власов Ю. Г. 76668
Власова В. Я. 77612
Влодуд Г. Э. 76191
Вовси Б. А. 77724
Войнова М. С. 76660
Волдайкина К. Г. 77422
Волков А. Н. 77073
Волков М. Я. 79058
Волова М. Л. 78273
Воловиновская Е. П. 77086
Володин В. В. 79621
Володина Л. А. 76758
Волчек И. Э. 78534
Вольнов Ю. Н. 76794
Вольский А. Н. 78224
Воль-Эпштейн А. В. 79015
Воробйов Х. С. 78490
Воробьева А. Ф. 78196
Воробьева Р. В. 77113
Воскобойников И. М. 79287
Воскобойников М. И. 77426
Воскресенская Н. Т. 77241
Воскресенский Н. А. 79483
Вэнь Цзунь-яо 77572
- Г**
Гавриленко В. В. 77750
Гаврусевич Б. А. 77031
Гаоду А. Н. 78390
Гаева Л. А. 77617
Гажо Я. 76281
Гайворонская Г. К. 77545
Гайдадымов В. В. 77348
Галахов А. В. 77033
Галкин П. И. 78393
Галузо Ю. В. 77292
Ганз С. Н. 78256
Гао И-шэн 77572
Гаспарян А. М. 77910
Гаузер Е. Г. 78693
- Гачевски П. 79953
Гвоздарев И. 78381
Гельман Л. И. 77951 Д
Гендельман М. М. 77456
Генштафт С. А. 77402
Герасимов М. А. 79281
Герасимов Я. И. 76159
Гернет Е. В. 78164
Гефтер Е. Л. 77736
Гильман И. М. 79560
Гинзбург А. И. 77016
Гинзбург В. И. 78040
Гинсбург В. А. 77733
Гитерман М. Ш. 76451
Глазов В. М. 76648
Глебов С. В. 78401
Глики Н. В. 77409
Глуз И. С. 79391
Глузман М. Х. 76677, 76737
Глушач В. М. 77994
Глушко В. В. 77087
Го 79983
Голенев П. М. 79117
Головачев В. П. 76412
Головина А. П. 77181, 77279
Головина Е. С. 76758
Голуб А. И. 79008
Голубева С. К. 80021
Голубченко Н. П. 78277
Гольдберг М. С. 78158
Гольденберг С. А. 76758
Гольдман Э. 79758
Горбачев С. В. 76793
Горбунов Г. И. 77026
Горгишвили Д. А. 77373
Гордеева Е. А. 77134
Горелик В. С. 79486
Горневский Д. И. 77016
Горнева Е. Ф. 79743
Горшков В. И. 76876
Горшкова Л. С. 77324
Горшкова Т. И. 77112
Горюшина В. Г. 77306
Горяев М. 79442
Горячих Е. Ф. 79150, 79151
Готман Я. Д. 76983
Гофман М. В. 79008
Границ Ф. 76438
Грановская А. А. 76631
Градинский В. Н. 79434
Грачев И. В. 77485
Грачева Е. П. 77567
Гребенюк С. М. 79255 Д
Грибов Л. А. 77399
Грибова Е. И. 76587
Грибоедов Ю. Н. 78017
Григоренко П. Г. 77107
Григорова М. М. 79150, 79151
Григорьев А. Д. 79152
Григорьев Е. П. 76216
Григорьева Т. А. 79057
Гришко Н. И. 76706
Гришун А. П. 77699
Громова Г. Н. 79735
Громова И. И. 76226
Грум-Гржимайло Н. В. 76655
- Грыначаров К. 78154
Губин Ф. А. 77113
Губина Т. Ф. 77129
Гудринице Э. Ю. 77552
Гуль В. Е. 79749
Гурвич Л. Я. 78085
Гурулев С. А. 77038
Гурфинкель М. Я. 78240
Гурьянова Е. Н. 76706
Гусейнов М. М. 76757
Гудалик И. А. 78247
Гу Чан-ли 77724
Гъльбов И. 76171
- Б**
Борис J. 77124
- Д**
Давтян Е. Г. 79076
Давтян О. К. 77410
Давыдов Н. И. 78983
Данилов В. И. 78181
Данилов К. Д. 77407
Даскалов Х. П. 79504
Дашенко О. В. 77219
Девирт Э. Я. 79744
Десятых Г. Г. 76595, 76596
Дейч А. Я. 76670
Делимарский Ю. К. 76795, 76803
Деркач Г. И. 77741
Джапаридзе Е. С. 77273
Джуварлы Ч. М. 79067
Даенслитовский А. И. 78136
Дианов М. П. 76679
Диденко В. Е. 79041 К
Диев Н. П. 76653, 76725, 76727, 76728
Дикис И. Я. 79318
Диндес А. И. 79129 К
Дмитриев М. М. 79003
Дмитриевская М. В. 79183
Добкина Б. М. 77243
Добровольская И. А. 77065, 77079
Добролюбовская Т. С. 77268
Довнар М. П. 77908
Догоднин В. А. 79758, 79763
Додзано 77068
Донупихин Н. С. 77616, 77618
Долгая М. Е. 77726
Долгов Б. Н. 77718
Домбровская Л. 76339
Домбровский Я. 76339
Домотенко Н. Т. 76645
Дорофеенко Г. Н. 77765
Досева М. 78682
Дриво Е. А. 78061
Дринберг А. Я. 79670
Дрозжин В. М. 77006
Дроздов В. А. 77159 Д
Дружинина А. В. 79129 К
Дуденков А. 78070
Дудинов В. А. 78366
Дудкин Л. Д. 76534
Дудкин М. С. 79180
- Дыгало М. И. 78396
Дымкин А. М. 77044
Дыханов Н. Н. 77674
Дьякова М. К. 79015
Дьяченко П. Ф. 79459
Дян Ги Сек 77317. 78254
Дяткин Б. Л. 77756
- Е**
Евдокимов В. В. 77249, 77326
Евдокимов В. И. 76733
Евдоким А. Г. 76966
Евтеева И. П. 76660
Егоров Ю. П. 77726
Егорова Н. Л. 77740
Елисеев Э. Н. 76434
Емельянова В. М. 76333
Еникеев М. Р. 77064
Еремин Е. Н. 76159
Ермакова Т. П. 79353
Ермоленко Н. В. 77359
Ермоленко Н. Ф. 76139
Ершов В. В. 77675
Есин В. О. 76480
Есин О. А. 76662
Есин А. С. 77018
Ефремова В. Н. 77530
Е Шуай-гуань 77214
- Е**
Ежик J. J. 76510
- Ж**
Жданов А. П. 76900
Жданов Ю. А. 77765
Живописцев В. П. 77178
Жигалов С. Ф. 79248
Жидкова З. В. 76853
Жирикова Е. М. 79670
Жиров К. К. 76985, 76994
Жирова В. В. 76994
Жих В. А. 77975
Жолудев М. Д. 76820
Журавлева Т. А. 77546
Жучихин В. И. 76609
- З**
Заборенко К. Б. 76593
Завельский Д. Э. 77485
Загорчев В. 77227
Зайдель А. Н. 76603
Зайцев И. К. 77119
Зак Д. Л. 78554
Закриевская А. В. 76821
Замыслова С. Д. 78103
Зарафия А. М. 76776
Зарубин Л. С. 78981
Заседателей И. В. 78541
Захарин Л. И. 77750
Заяс Ю. 79471
Звягинцев О. Е. 76146
Зеленецкий Н. Н. 79183
Зернов В. А. 78955 Д
Зиборов В. А. 76393
Зильбер М. Л. 76918
Зильберман Е. Н. 79584
Зильберман К. Н. 78488
Зиновьев А. А. 76672
Золотавин А. В. 76216
Золотарева В. А. 76982
- Зонис С. А. 77494 К
Зорин А. Д. 76596
Зубрицкий К. В. 78101
Зуев Б. М. 79574
Зуев Ю. С. 79748
Зыков С. И. 76985, 76994, 76995, 76999
Зырин Н. Г. 77137
Зязев В. Л. 76662
- И**
Ивано 79293
Иванов В. А. 78137, 78138
Иванов В. К. 79387
Иванов Е. В. 78390
Иванов И. Б. 76994
Иванов К. А. 78102
Иванов К. И. 79118
Иванов Р. Н. 76590
Иванова Т. Н. 77021
Иванов-Дятлов А. И. 78532
Иванютин М. И. 77211, 77223
Ивасани 77061
Ивасани 77320
Ивасиро Т. 78266
Иваняна Г. С. 80100
Игонев Г. Я. 78693
Игути 78737
Идзуми 77177
Идзэки 77084
Иевиньш А. Ф. 76910, 77667
Иевлев В. Н. 76758
Измайлов А. В. 76810, 78346 Д
Изотов А. К. 79390
Индзима О. 79174
Икава Т. 78281 П
Икарян Н. С. 77910
Икэгай Х. 78191
Икэда 78095
Икэда 79654
Икэда П. 79307 П
Икэда Э. 79145 П
Илларионов В. В. 76912
Ильина А. В. 77784
Ильина Л. И. 77246
Ильинская О. В. 76728, 76735
Иман 77262, 77285
Иман Х. 78268
Ими М. 79582
Имото 79556
Инамото 77539
Иноуэ 77519
Иноуэ 79180
Иорданов В. 77227, 77271
Иоффе В. А. 76543
Ипатьев В. В. 76735, 76736
Исабаев Е. А. 76989
Исагулянц В. И. 78570
Исаев О. В. 76752
Исакова Р. А. 76667
Исибаси 78288
Исида М. 79518 И
Исин 78062
Исинова 77605
Исикава 78313

Исприхан А. А. 76849
Исхара 79148
Исцукан Х. 78249 П
Исмаилов М. И. 77040
Истомин М. М. 79345
Ито 77311
Ито 79251
Ито Д. 97787 П
Ито Т. 78282 П
Итинсон М. И. 76979

И

Июня 76445
Иорита 76445
Иосифа 78163
Иосифа 80114
Иосифа Т. 77884
Иосифова 78313
Иосифа 77162
Иосифова 79616
Иосифова 79087

К

Кабанов В. А. 80069
Кабин С. П. 80101
Кавалган 77192
Кавалган 76675
Каванам Я. 79520 П
Каванура Р. 78466 П
Кавасима 78397
Кавасима Н. 78347 П
Кавасимо 77917
Каверов А. Т. 76419
Кагаганов М. А. 77427
Кагам М. 79309 П
Каган 77505
Кагангаган 77604
Кадников Б. Т. 76728
Кадота 78398
Кадыров В. 77130
Каванов Е. И. 79010
Кавнев К. 77130
Кавимировская Е. Л. 78007
Кавидина Л. А. 76286
Кавиутин И. 76550
Кавуда Н. 79517 П
Кавуня 78743
Калиненко Р. А. 79102
Калинина С. П. 79571
Калиничная А. М. 78505
Калонин М. Я. 79155
Камада 79362, 79363
Камай Г. 77735
Камалдина О. Д. 79153
Камеменная С. А. 76587
Каминский В. М. 77994
Кампе-Нем А. А. 77965
Канадзаси 79616
Кандидис И. 79332
Кантор М. З. 77055
Канторович Б. В. 77902
Канено 77850
Капандинов Л. А. 77173
Капан З. Г. 79120
Каплан З. С. 78168
Карасев А. И. 78693
Карасава 79005
Каргин В. А. 78925, 80069
Каргин С. И. 78253
Каркит А. К. 78387

Карпович И. А. 76526, 76532
Карцева А. М. 77341
Карякин А. В. 76343
Карякин Л. И. 78386
Касавина Б. С. 78715
Касаткин Э. В. 77332
Касаточкин В. И. 76419
Касивамура М. 76554
Касима 78072
Касимур 79616
Катаев П. А. 78247
Катаока 78443
Като 77689
Катченко С. М. 76965
Кац З. А. 79375
Каура 77850
Кашкай М. А. 76967
Каяба 78257
Каянович В. А. 78173
Квашневская Н. В. 76974
Керимов А. Д. 76977
Керимов Г. И. 76977
Керман В. В. 80121
Кечеджи И. И. 78501
Киёхара 78510
Кинкава 80110
Ким Най Су 77336
Кирианов А. И. 77701
Киркоров С. 78537
Кирсанов А. В. 77737—77740
Кирсанов И. П. 78383
Кириш И. В. 76789
Киринов В. А. 76807
Киселев А. В. 76159, 76848, 76849
Киселев В. Г. 76764
Кисимото А. 80081
Кислик В. А. 78020
Китайгородский А. И. 76435
Китакадза 76445
Китано 79878
Кияма 76576
Клебаский А. Л. 77490
Клепинов Л. А. 79191
Клер М. М. 76967
Клечковский В. М. 76150
Климович Е. А. 77261
Климов И. И. 78043
Климова Н. В. 79067
Клочков В. П. 76635
Клячко И. Р. 77228, 79706
Кляшторный М. И. 76732
Кляшницкий И. М. 79397
Клопова Л. Д. 79348
Кнуянц И. Л. 77756
Кобазев Н. И. 78308
Кобарелова С. 77282
Кобаяси 77281
Кобаяси 79184
Кобаяси М. 79515 П
Ковалев И. Ф. 76333
Коваленко В. А. 79350
Коваленко Н. И. 79057
Коврига В. В. 97749
Коган В. Б. 76629
Коган И. В. 77376, 78182
Коган Я. Л. 77158 Д
Кодзима 77327

Кодзима 79552
Кожевникова З. И. 78173
Кожемяко Г. П. 76910
Козлов В. В. 77751
Козлова И. В. 76177
Козловский А. Л. 79685
Козловский М. И. 76564, 76566
Козловский М. Т. 77237
Кондзун 76676
Колдаев В. Г. 78678
Колесник М. В. 78377
Колонтаров И. Х. 78489
Колотий А. А. 76803
Кольцова Т. В. 76993
Комори 79171
Кондо 78062
Кондо 79148
Кондратов В. Н. 76711
Коники 77947
Кононова М. М. 77083
Копелько И. А. 78409
Константинос Ф. 78662
Константинов А. А. 77388
Кореман И. М. 76142
Корнилов И. И. 76645, 76654
Коротков А. А. 80118
Корт В. Г. 77138
Корценштейн В. Н. 77104
Коршунов И. А. 77353
Корякина Е. В. 78255
Косака 87084
Косаки 78062
Кост А. Н. 77675
Костина С. И. 79755
Костов И. 76974
Костылева Н. В. 77063
Котельников Р. Б. 76659, 76660
Котляров Р. В. 76910
Кохомская В. В. 77803
Кочарин А. 77233
Кочеров Л. Е. 76729
Кочетков Н. К. 76339
Кочман Э. Д. 76815
Кошев Л. А. 79284
Кравцова Н. М. 77260
Красильщиков А. И. 76747
Красная Ж. А. 77795
Красненкова С. Д. 76660
Краснова Г. В. 77546
Крачик Б. 76216
Креймерман Г. И. 79324
Крендель Б. А. 80120
Крупинов К. К. 76609
Крутецкая Г. П. 79749
Крылов А. Я. 77006
Крылов В. Н. 79029
Крюков С. И. 77501
Крюков Ю. Б. 76755
Крючкова В. А. 78861
Ксентицкая Л. Г. 79571
Кубанцев А. П. 77426
Кувада 77497
Кувата 79654
Кувата И. 79517 П
Кувата П. 79216 П
Кугенев П. 79427
Куделин В. Н. 77069

Кудрявцева С. В. 78186
Кузнецов А. Н. 76723
Кузнецов Д. И. 77279
Кузнецов Н. В. 77555
Кузнецова А. И. 79009
Кузнецова З. Н. 78208
Кузнецова Ф. В. 77025
Кузьменко А. П. 79509 К
Кузьмин В. Н. 76900
Кузьмин И. Н. 78243
Кунавадзе Г. М. 76590
Куланова М. В. 76876
Кулиш Н. Ф. 76723
Кульбовская Н. К. 77567
Кумада 79905
Куманотани 77497
Куманотани 79654
Кумата 79171
Кум Т. 79549
Кунёда 78509
Кунори 77658
Курабаяси 79654
Курайтис С. А. 80021
Курашев М. В. 77709
Курдюмова Т. Н. 78666
Кури 77891
Куриленко О. Д. 80063
Курица 79169
Курин Ю. П. 79036
Куркчи Г. А. 78255
Куроода 76445
Курочка В. П. 77065
Курсанов Д. Н. 77664
Курюгин В. К. 76755
Кусанин П. С. 76653
Кусаков М. М. 76839
Кухтенко И. И. 77761
Кухтин В. А. 77735
Кучеров В. Ф. 77466, 77549
Кушнерев М. Я. 76752
Кълчицов Ст. 79941
Кърджиева Н. 79163
Кэдзука 79905

Л

Лавринович Е. В. 78544
Лавров Г. В. 78333
Ларовский К. П. 79102
Лазько Е. М. 77139 К
Ланомский В. И. 77290
Лапина Л. М. 76912
Лапкин И. И. 77612
Лашенко Н. С. 78162
Лебедев В. П. 76159, 76748, 78308
Лебедева В. К. 78371
Лебедь И. 78472
Левич В. Г. 76807
Левнин Н. П. 77407
Левшин Л. В. 76790
Леднев Б. Н. 76609
Лейбуш А. Г. 76750
Лейкин Я. И. 79331
Леммлейн Г. Г. 76564
Леншин А. С. 79301
Леонов К. Ф. 78432
Леонова Н. А. 77724
Лепидин В. Н. 77901
Лепинь Л. К. 78083
Лескиев Т. М. 79238
Либеров Л. Г. 76755

Ли Бинь-цай 80032
Ли Дао-чунь 78278
Лилев И. С. 78353
Линевич Л. И. 77670
Линник М. Е. 79161
Липис Л. В. 77152
Липчинский А. 77227, 77240, 77245, 77271, 77328
Ли Пой-ли 77230
Лисенкова Г. С. 77616
Лисин Д. М. 78990
Лисица М. П. 76317
Литван И. М. 79253
Литвина Л. А. 77006
Литвиненко М. С. 79002
Литненс В. А. 78155
Личев В. И. 79299
Ли Юан-сюн 7925
Лобанов Н. И. 76941
Лобанова В. В. 77106
Ловшос Г. П. 77006
Локенбах А. К. 78083
Ломанин И. Л. 77993
Ломанин Л. Н. 77212
Лопатинский С. Н. 79333
Лопаткин А. А. 76748
Лосев И. П. 79568
Лохвицкая А. П. 77340
Лу Жу-ин 79259
Лукашин А. А. 79009
Лукашев К. И. 77079
Лукашев Л. 77201
Лукьяненко Л. П. 77302
Лу Шунь-син 77572
Лу Юй-хуа 77883 Д
Любимов А. П. 76631
Лю Да-фу 77583
Лютый В. П. 77718
Лю Чан-Чжи 78733
Лян Тянь-си 79259
Ляпунов М. И. 78238

М

Мазов Ю. А. 79830
Мазохина Н. А. 79434
Май Л. А. 76779
Майфис И. М. 79660
Макаричев В. В. 78525
Макаров Л. Л. 76668
Макаров Н. В. 77650
Макаров-Землянский Я. Я. 79656
Мани 77096
Манира Р. Г. 77738
Макринов В. А. 78104
Максименко Н. С. 79150, 79151
Максимов В. Н. 76915
Максимичева З. Т. 77203
Малеев Е. Ф. 77072
Малинко В. Н. 76317
Малиновский М. С. 77510
Малин В. И. 76797
Малина Н. И. 76293
Малофеевская В. Ф. 79748
Малышев М. Ф. 78271
Мальцев В. Ф. 77302
Малютина Т. М. 77243
Малысов А. Д. 78504

Авторский указатель

Привезенные
77733
Пригласная
Примор 1
Присс П.
Приславки
Прокофьев
Проскурно
Протопопо
Прохоров
Прохорова
Пуляк
79484
Пустильни
77972
Путилова
Путохин
Путинов
Пушкарев
Пшеченки

Рабинер
Равич М
Рагозин
Радонова
Рахушкин
76852
Раемская
Разумов
Разумов
Разумов
Райго, о
78853
Райхман
Райцин
Райчев
Ракова
Рамбиде
Райнинск
Раскина
Рассонск
Рейх В
Рейн
Репин
Решаев
Ржекин
79164
Ржикин
Ровинск
Родионо
Родопу
Розков
Розагач
Росенб
Росенф
Рсценц
Романи
Роман
Роман
Ромин
Робин
Ростов
Рубинин
Рубин
Рубин
Рубин
Рудин
Русов
Рыбак
Рыбак
Рыбак

Авторский указатель

С. 76748 76225 А. 76339 В. 77484 И. Н. 79382 И. 80126 К. Е. 79822 Н. 79284 И. 78946 79389 А. 76351 Д. 77117 8 А. 76648 76595 Л. 76699 Т. 78411 В. 78564 Г. А. Л. 77285 А. 77486 79758 В. 78243 И. 77278 Л. 78304 О. 77084 А. 76840 А. 76513 В. 76728 7402 Г. 76443 В. 76593 Г. 78181 К. 77045 А. 77580 И. 78157 Я. 80095 Н. 77208 А. 78334 В. 77181 8770 И. 77081 А. 76991 Л. 76286 М. 78307 С. 77199 И. 78238 В. 76748 С. 76651 В. 79038 Т. 79738 58, 79606 И. 76361 7505 Г. 76978 Н. 79197 Г. 79361 77894 54 Л. 78504 Д. 78207 374 Е. С. 78449	Привезенцева Н. Ф. 77733 Прилуцкая М. В. 77570 Приоров Н. Н. 78715 Присс Л. С. 80080 Приставкин Ф. М. 79029 Прокофьев Д. И. 76655 Проскурно А. И. 77030 Протопопов Х. В. 77421 Прохоров В. А. 77426 Прохорова А. А. 77709 Пуйдан Ю. А. 79482, 79484 Пустильников М. Л. 77972 Путилова И. Н. 76158 Путохин Н. И. 77493 К Пушкинова Р. В. 79018 Пушкарева З. В. 79152 Пшеницкий С. Я. 76587 Р Рабинер Н. Я. 79386 Равич М. Б. 76758 Рагозин Н. А. 78196 Радинова Т. Г. 77056 Радутский Л. В. 76851, 76852 Рамеская Н. П. 79183 Раумова В. Л. 78365 Раумова З. А. 76943 Раутовская Л. П. 77304 Райгородская В. Я. 78853 Райхман А. Г. 79030 Райцин Г. А. 76158 Райчев М. 79339 Ракова Г. В. 80118 Рамбиди Н. Г. 77407 Ранинская Ю. И. 79491 Раскина Л. С. 78989 Рассонская И. С. 76941 Рейх В. Н. 80095 Репин А. А. 78392 Резарский В. И. 77092 Рижкин В. П. 79157, 79164 Ривкин С. Л. 76680 Ровинский А. Е. 78565 Родионов В. М. 77495 К Родопуло А. К. 79292 Ронков В. А. 79036 Ровгачев К. И. 76228 Росенберг Л. А. 77108 Росенфельд И. Л. 78014 Росенцвиг Г. Э. 78175 Романков П. Г. 77901 Романова М. А. 77009 Романцева Л. М. 76177 Роминский И. Р. 77784 Роскин Е. С. 80042 Ростовцев И. Я. 78267 Рубинчик Я. С. 76721 Рубинштейн М. М. 77003 Рубцов М. В. 77666 Румянцев Г. И. 78159 Рудковист В. А. 78853 Русов М. Т. 78255 Рыбакова Н. А. 79584 Рыбакова Ю. С. 79356 Рыбинская М. И. 77687	Рюгер А. А. 79324 Рябов Д. И. 79108 Рябенков А. В. 78007 78084 С Савельев А. И. 79743 Савельев А. С. 78505 Савинов О. А. 78544 Савов Х. 78154 Савостин А. П. 79558 Савран В. Я. 79036 Савченко Р. А. 79485 Сагайдак В. Г. 77304 Садао 79293 Саджая Н. Д. 77265 Садков В. И. 78359 Садков М. П. 78954 Садых-Заде С. И. 77717 Сайто 77209 Сайто 79040 Сайто С. 79145 П Сакаи 76283 Саками Ц. 79709 П Сакамото 79563 Саката 76445 Саката И. 77458 П Сакнынь А. В. 78155 Сакураи 79362, 79363 Сакураути М. 79553 Салазкин К. А. 79579 Салли И. В. 76651 Самарин А. М. 77416 Самарин Б. Н. 78255 Самарский А. Г. 78133 Самсонов Г. В. 76660 Самсонов Н. 79451 Сандлер Я. М. 77087 Сано 77604 Санович А. М. 79037 Сапотницкий С. А. 79853 Сапунджиев Т. А. 79298 Сасаки С. 78391 Сато 79250 Сато 79809 Сато В. 79844 П Сато К. 78249 П Сахно В. Г. 77098 Саядян А. Г. 77490 Светицкий Н. С. 77154 Светозарский Л. В. 78526 Свешников Б. Я. 76513 Свешников Г. Б. 77102 Свиридов Ю. В. 79108 Свитек И. 78879 Севастьянов В. И. 77618 Сегаль Г. М. 77466, 77549 Сейдаи 79757 Сендов Н. И. 77574 Сентов З. 79442 Семененко К. Н. 79615, 76927 Семененко Н. П. 76998 Семениде В. Г. 79114 Семенович С. А. 78050 Семенов Г. И. 76351 Семенов Л. В. 77726 Семилетов С. А. 76442 Сеннин М. М. 78261 Сергеев Е. А. 76968, 77348 Сергеева З. И. 79355	Серпухова Л. Н. 77277 Се Юй-юнь 77598 Сибя 79088 Сибя К. 77451 Сибгатулин А. Х. 79576 Сиваченко И. Ю. 79357 Сидоров И. П. 78255 Сидорова Л. И. 78171 Симада 77068 Симидау 79088 Симин М. 76196 Симода 79083 Синго 78540 Синосава 78508 Синченко Л. А. 77735 Сирота А. М. 76680 Ситковский И. Н. 76977 Сквалецкая Л. В. 77041 Сирстымонская Б. И. 78340 Скопинцев Б. А. 77113 Скорнякова Н. С. 79181 Скоробогатая Н. Я. 79168 Скороцкий Г. В. 76606 Скуратов С. М. 76159 Славин В. А. 78517 Слинько М. Г. 77941 Слипченко В. А. 77022 Слободская Я. Я. 76745 Словохотова Т. А. 76751 Сметанин Д. А. 77115 Смирнов А. В. 78050 Смирнов В. А. 77950 Д Смирнов Н. И. 78114 Смирнов Р. Н. 77708 Смирнова Е. К. 76736 Смирнова Р. Д. 78103 Смыслов Н. И. 78239 Соболев Г. К. 76758 Соборовский Л. З. 77754 Сокол А. Н. 78334 Соколов В. Г. 78549 Соколов Г. А. 76963 Соколова Е. В. 77546 Соколова М. А. 79656 Солнцев А. В. 78109 Соловьева А. С. 78259 Соловьева Л. С. 76758 Сом Д. 80100 Сон Ын Хо 78663 Соркина И. Г. 79123 Сорокин П. Я. 77431 Сорокин Я. З. 79822 Сорокина А. В. 76758 Сорокина М. И. 77029 Соседко А. Ф. 77035 Соседов Н. И. 79329 Сотников А. Г. 78504 Спейшер В. А. 76758 Спивак Н. Я. 78533 Спиридонов В. П. 77407 Спиридонова Т. Г. 77754 Ставро О. Д. 77029 Стайков В. 78921 Старик Н. Е. 76599, 76997 Старобинец Г. Л. 76840 Старовойтова Е. И. 80095 Стельмах И. П. 78306 Стендер В. В. 76820 Степанов П. А. 76968	Степанова Н. Д. 76755 Степанова О. С. 78708 Степанян А. С. 79474 Стефанов А. 79478 Стойчева Л. 77380 Страхов Н. М. 77116 Стрельникова Ж. В. 76748 Стрельцов О. А. 78255 Стронгин Г. М. 78826 Струнов И. Т. 78696 Студенкова З. В. 76982 Стунов Л. А. 77400 Субботин С. А. 79735 Суворов В. С. 76790 Суворов С. С. 79326 Сугата 76445 Сугисава 68330 Сугита 76784 Сугита 77519 Судзука С. 79708 П Судзуки 77231 Судзуки 77604 Судзуки 78062 Судзуки 79821 Судзуки 79938 Судзуки Х. 78225 Суйто 76445 Сулейманова З. И. 79825 Сумбаев О. И. 77388 Сумита 77335 Сумия К. 79536 Сунь Цзин-минь 78314 Сунь Цзин-чу 79259 Сунь Цзя-чжун 79750 Сувановский С. И. 79154 Сухарева Н. Д. 78726 Сушкова А. С. 77784 Судзава 79563 Суэканэ 78163 Сыромятников Н. Г. 77173 Сыромятникова М. Г. 79490 Сэкигута 79754 Сюй Кай-нунь 78686, 78687 Сюй Сю-юн 77572 Сюй Фу-тин 79259 Сюй Цзин-чи 78692 Сюй Чжи-фан 78707 Сян Сюй-чуань 77358 Т Табунщиков Н. П. 77994 Тавгер В. А. 76406 Тагер А. А. 80036 Такаги 79821 Такаки 79079 Такамия Н. 76861 Такано 79040 Такасато С. 79216 Такасима 78265 Такасима 79087 Танатори 77684 Танахаси 76445 Танахаси 79341 Танахаси А. 76584 Танахаси Т. 79252 Таянаги М. 80107 Тани 76720 Такуми С. 79216 П	Танэи 78369 Танэитани К. 78222 Тамарин В. М. 79044 Д Тамарин М. Д. 78501 Тамори 78163 Тамура 79251 Тамура И. 78420 Танака 76445 Танака 78398 Танака 79788 П Танака 79793 П Танака М. 76554 Танака Я. 77915 Тананаев Н. А. 77340 Тананайко М. М. 76942 Тани И. 79308 П Тани Х. 79308 П Тани Х. 79308 П Танигава 78398 Танимори 79254 Тао Юй 76179 Тарабаев С. И. 76667 Тараненко Л. Л. 79337 Тарасевич Н. И. 77212 Тарасов В. В. 78434 Тарасов Р. П. 78849 Тарновская И. А. 76883 Тарутани 77320 Татаринев В. П. 78119 Татаринев Н. П. 78093 Татевский В. М. 76339, 76393 Тато 79878 Ташпулатов Ю. Т. 78489 Тверская Н. П. 76907 Теодорадзе Г. А. 76823 Теодореску С. 79289 Теодорович И. Л. 77272 Терентьев А. П. 76286, 77359, 77594 Теснер П. А. 79106 Тетюева Л. А. 77486 Тиба И. 76250 Тинахиса И. 80083 Тимофеева Т. В. 77421 Тимрот Д. Л. 76680 Титов В. В. 79102 Титов Г. А. 79434 Тихомиров В. П. 79760 Тихомиров В. Н. 76726, 76734, 76735 Тишкова В. Н. 78570 Тищенко Г. А. 77422 Тищенко И. Г. 76139 Ткачев В. Н. 78020 Ткачук В. Г. 77117, 77121 Тодоров И. А. 77314 Токарев Л. И. 79343 Токни А. Н. 78528 Токмаков П. П. 77015 Толмачев В. Н. 77277 Толстикова Н. Г. 77728 Толстикова Н. И. 77118 Томита 76356 Томонари 79839 П Топчиев А. В. 76770, 77709, 77716, 77724, 80119, 80120 Топчиева К. В. 76159 Торинаи 78846 Торлин В. З. 76595
---	--	---	--	--	--

Торочешников Н. С. 76137
Тосихоро 78330
Трандафелов Д. 76719
Трапезников А. А. 76889
Третяк В. Г. 78255
Трифонов А. 77282
Трифонов Н. А. 76679
Тропольский В. И. 77094
Тугаринов А. И. 76995, 76999
Тудзи 78452
Туницкий Н. Н. 76595, 76858
Тыж В. Л. 79287
Терабе 78667
Терао 77963
Терасава 76649
Тюдзё 78980
Тюрин Н. Г. 76804
Тюрин Ю. М. 76808
Тютюников Б. Н. 79197
Тяпкин Ю. Д. 76414, 76415

h

Нусейнов И. Г. 77315

У

Уэун А. Т. 77400
Уи 79083
Укаи 79083
Улазарский В. А. 76663
Улесло И. К. 77530
Уно 78743
Уризко В. И. 76749
Усатенко Ю. И. 77261
Усенко И. С. 77010
Устиновский Ю. В. 77098
Утида К. 79717
Утида Х. 77928
Ухова Л. И. 77804
Уцуми 77320
У Чжи-гао 78278
У Чжун-хуа 76681
Ушанов С. Н. 77530
Уэда 76445
Уэда 76445
Уэда 78846
Уэда Н. 76402
Уэни 79654
Уэни С. 78091 П
У Юнь-Синь 79751

Ф

Фабри-Перо 76229
Фаворская М. А. 77004
Фадеева А. И. 78173
Файзуллин Ф. Ф. 76815
Файман Л. С. 79769
Файнгольд Г. 78486
Фамичева Д. Н. 78173
Фань Чжун-синь 78684
Фарберов М. И. 77501, 77561
Фастовский В. Г. 78564, 78565
Фатеева З. М. 78678

Федоренко А. Я. 77674
Федоров Г. Г. 76758
Федорова В. А. 76999
Федорченко И. Г. 78248Д
Федотов Н. А. 77435
Фельдман Р. И. 80070
Феоктистов А. М. 79403
Фесенко Н. Г. 78094
Фесенков В. Г. 76961
Фефер А. С. 78392
Фещенко Н. Г. 77739
Финалков Я. А. 76909, 76940
Филлимонов Л. Н. 77153
Филиппов В. П. 78263
Фильшин В. Е. 77994
Финкельштейн А. И. 76293, 76313
Финкельштейн А. М. 77205
Фирсов В. Г. 76765
Фишер А. М. 77205
Фишер Л. В. 77533
Фишман Г. М. 79387
Флауменбаум Б. Л. 79391
Франчук Е. П. 79361
Фрейман И. Р. 79514 Д
Фридкин В. М. 76567
Фрунзе Т. М. 80121
Фудзиси 78163
Фудзиси 79821
Фудзиси 79857
Фудзимото 78265
Фудзимото 79823
Фудзикока К. 79716 П
Фудзисава 79668
Фудзита 79087
Фудзита 79801 П
Фудзита Х. 80081
Фудзиси 79254
Фукусима 79793 П
Фукусима Ф. 79145 П
Фукояма У. 79721 П
Фунахаси Т. 79723 П
Фурукава 77564
Фуруути С. 78464 П
Фуэки 77891
Фын Юй-сунь 79121

Х

Хагино 77320
Хазанов В. С. 79571
Хазин Л. Г. 78274
Хакота Т. 79844 П
Хандрос В. О. 77153
Хань Цзи-нань 76828
Хара С. 78352 П
Харада 78264
Харада 78516
Харасима С. 78150
Харитонов В. М. 80121
Хасимото 76445
Хасимото 77689
Хаями 78398
Хаяси 77605
Хват И. В. 78244
Хвостенко Г. И. 76543
Хвошевская К. А. 78085
Хиго Ф. 79636 П

Хида 77689
Хидзунури 80067
Хиньян Н. Д. 79007
Хирамото 79654
Хирано 77231
Хирао 79171
Хираока В. 78348 П
Хирата 78949
Хираяма 79180
Хирота 76445
Хирота К. 76924
Хисматуллина А. Г. 77802
Хитрин Л. Н. 76758
Хмелевский В. И. 77837
Хованский О. М. 79131 Д
Ходзе 79563
Холодный С. Д. 78449
Хольнова Е. А. 77419
Хонда М. 79844 П
Хонда С. 78348 П
Хондзё 76445
Хонина О. И. 78273
Хопфф Г. 80125 Е
Хори 76453
Хори 79262
Хорин 79802 П
Хорин Т. 78287 П
Хориути 77209
Хо Таль Рён 79726
Хо Чжэнь-чжэнь 78686, 78687
Храпова Е. В. 76848
Хренов П. М. 77014
Хуан Вэнь-куй 77176
Хуан Чжи-хэн 77587
Хуан Чжи-хэн 77587
Хуан Чжи-хэн 77587
Ху Сюе-жун 79259
Хе фу-чэн 79750
Хе Ци-сян 79259

Ц

Цветков Ю. В. 76745
Цедерберг Н. В. 79115
Целуйко М. К. 78501
Цзя Вэй-мин 79259
Цзя Жу-юнь 77587, 77597, 77598, 77600
Цой Сам Ёр 77336
Цумура 78499
Цурута 77564
Цутида Р. 76923
Цуханова О. А. 76758
Цыпина В. С. 77238
Цыганов Г. А. 76821
Цысковский В. К. 79188
Цысь Н. Ф. 79331
Цянь Бао-гун 79751
Цяо Минь-лунь 76178

Ч

Чадова Е. К. 78726
Чалов Н. В. 76632, 79150, 79151
Чельцов В. 76181
Чепелевский И. Ф. 77975
Чердынцев В. В. 76989

Чернасов А. С. 77422
Чернашин М. И. 77545
Чернева Е. П. 76858
Черников А. М. 79305
Чернов В. 78507
Черногоренко В. В. 76671
Чернышев Е. А. 77726, 77728
Чернышева Т. И. 77716
Чернышкова Л. П. 77037
Черняк Н. Я. 76770
Чертков Я. В. 77516
Чжан Си-цин 79259
Чжан Хуэй-жу 77358
Чжан Цунь-хао 76746
Чжоу Ци-тин 77598
Чжу Бао-цзе 78688
Чжу Гуй-цин 79259
Чжу Ин-ци 77598
Чжу Сю-чан 80106
Чжунжов Д. М. 76745
Чонин Ш. Ч. 76156
Чордаш Л. 76424
Чугунов В. С. 77729
Чуйко В. Т. 77314
Чупахин М. С. 76995
Чхе Ир-Лен 79727
Чэнь Жунь-лянь 77572
Чэнь Тао-шэн 79259
Чэнь Тянь-чи 77214
Чэнь Чжи-хао 77572
Чэнь Шу-ин 77176
Чэнь Шунь-и 78690

Ш

Шабанова Л. Н. 76225
Шабля А. В. 76343
Шадманов К. М. 77503
Шалопалина Т. Г. 76889
Шапиро А. С. 78237
Шапиро М. Д. 78989
Шараева К. М. 78114
Шаранин Ю. А. 77734
Шарецкий А. М. 79584
Шарифанов А. Ш. 77663
Шатемиров К. Ш. 77080
Шахбазян З. М. 79387
Шахова З. Ф. 76282
Шахпаронов М. И. 76159
Шварц А. Г. 80097
Шварц Е. М. 76918, 77667
Шевченко В. В. 76822
Шевченко В. И. 77741
Шевченко М. А. 78117
Шейдина Л. Д. 76599
Шейтанов Х. 77227
Шеламова А. С. 79375
Шершнев В. А. 79763
Шестопалова А. А. 76723
Шехобалова В. И. 78308
Шиманская Н. С. 77423
Шипкова И. С. 79706
Ширванзаде И. А. 76977
Шихалибеи Э. Ш. 76977
Шипов В. А. 79441
Шкловская А. Е. 79353
Шкляр И. В. 79120
Шлепкова З. И. 77154

Шлыгин А. Н. 76898
Шматов В. Т. 76898
Шмидт В. С. 76952 Д
Шмитт-Фогелевич С. И. 78359
Шмулензон М. И. 79882, 79383
Шонин И. Н. 78389
Шостановский М. Ф. 77567
Шуйкин Н. И. 77646, 77565
Шумиловский Н. И. 77981

Щ

Щеглова Е. П. 76949 Д
Щемелева Г. Г. 77228
Щербанов Д. И. 77999
Щукарев С. А. 76811, 76615

Э

Эвентов И. М. 79099
Эйгелес М. А. 78273
Эноки 78062
Эриванская Л. А. 77565
Эрман М. И. 78181
Эршлер Б. В. 76596, 76765
Эфендиев Г. Х. 76877

Ю

Югё 78163
Юй Бао-шань 79751
Юй Бо-тао 79873
Юнг В. Н. 78492
Юномура 79250
Юн Хуэй-синь 79250
Юрьев Ю. К. 77650

Я

Яблонский Г. 78478
Язиков Д. Ф. 78853
Яковлева Т. В. 77794
Яковлева Т. И. 78389
Якубчик А. И. 79736
Ямагути 78950
Ямада 76860, 77161
Ямада 78452
Ямада 78556
Ямада 79616
Ямада Т. 79721 П
Ямадзани Н. 80049
Ямamoto 77175
Ямamoto 79083
Ямamoto 79899
Яманакa 76753
Ямпольский М. Э. 77234
Ян Жэнь-чжун 77583
Янковская Л. В. 77294
Янковский В. Р. 77294
Яно 79531
Яновский Д. М. 79584
Ян Син-чжун 77598
Янь Цюань 78303
Ярослав Т. Е. 79018
Ясави М. 79844 П
Ята 79093
Яшунский В. Г. 77554

Aaltio E. 7
Am S. 764
Abaffy P.
Abbot M.
Abd el Ra
77280
Abele C. A
Abernethy
Abraham A
Achari R.
Achmatowi
Ackerman
Adachi K.
Adam F.
Adamo G.
Adams P.
Adams G.
Adams H.
Addison C.
Adelsberger
Adelson D.
Adonyi Z.
Aelony D.
Aepcke A.
Agawa T.
Aggarwal
Agnes G.
Agrinier J.
Ahrens H.
Alba T. 7
Alinsworth
Alirey J.
Akita E.
Akutagawa
Albert I.
Albert P.
Albert W.
Albo R.
Alburger
Alers G.
Alexande
Alfonso
Alibert J.
Allan A.
Allan G.
Allan Z.
Allander
Allart C.
Allegri
Allen I.
Allen G.
Allen H.
Allen M.
Allen P.
Allen S.
Allen V.
Allred A.
Almin J.
Alpar S.
Alphen
Alt A.
Altman
Altner
Altshu
Amaya
Amerin
Amoro
Amund
Amy
Anacre
Anast

A

- Aalto E. 79872
 Aas S. 76484
 Aabaffy P. 78736, 78738
 Abbot M. T. J. 77866
 Abd el Raheem A. A. 77280
 Abele C. A. 79409
 Abernethy J. L. 76185
 Abrogam A. 76556
 Achari R. 76214
 Achmatowicz O. 77489
 Ackerman M. 76697
 Adachi K. 77668
 Adam F. C. 76362
 Adamo G. 77518
 Adams F. H. 78648 II
 Adams G. A. 77789
 Adams H. E. 79734
 Addison C. C. 76325
 Adelberger A. 78294 II
 Adelson D. E. 78617 II
 Adonyi Z. 78053
 Aelony D. 79225 II
 Aepcke A. C. 77459 II
 Agawa T. 79171
 Aggarwal K. P. 77839
 Agnese G. 78100
 Agrinier H. 77255
 Ahrens H. L. 77527
 Aliba T. 76445
 Alinsworth S. 78671
 Airey J. A. 78063
 Akita E. 77847
 Akutagawa S. 78257
 Albert L. 76562
 Albert P. M. 77904
 Albert W. 78775 II
 Albo R. 78032, 78033
 Alburger D. E. 76209
 Alera G. A. 76471
 Alexander S. 76373
 Alfonsus H. 79463
 Albert J. M. 79832
 Allan A. A. 79550
 Allan G. G. 77807
 Allan Z. J. 77596
 Allander C. 79611
 Allart G. 77971
 Allegrini E. 77566
 Allen E. M. 79715 II
 Allen G. 80087
 Allen H. 78151
 Allen M. J. 77591
 Allen P. W. 80040
 Allen S. 77764
 Allen W. J. 79619
 Alfred A. L. 76256
 Almin K. E. 80048
 Alpar S. 79676
 Alphen J. V. 79762
 Alt A. 78940 II
 Altmann S. L. 76404
 Altner W. 78647 II
 Altschuler Z. S. 77053
 Amaya K. 80037
 Amerine M. A. 79282
 Amero R. C. 78025
 Amundson N. R. 77987
 Amy L. 78198
 Anacreon R. E. 77397
 Anastasiadis E. 76561
 Anastasiou C. J. 79149
 Anbar M. 76597
 Anderer F. A. 78944 II
 Anderer T. 78944 II
 Anders G. 76147
 Anders H. 79494
 Andersen N. E. 78557 II
 Anderson A. G. 77621
 Anderson J. H. 76357
 Anderson J. L. 78577 II
 Anderson O. L. 78433
 Anderson R. G. 77621, 77707
 Anderson W. A. 76378
 Anderson W. E. 79922
 Andree K. 79555
 Andrejtschin R. 76528, 76530
 Andreotti R. 79381
 Andresen A. 76490
 Andrews L. J. 78229 II
 Andrisano R. 77631
 Andrusow L. 79105
 Anet F. A. L. 77504
 Angelletti E. 77528
 Anglin F. 77430
 Anhorn V. J. 79138 II
 Annable W. G. 79142 II, 79143 II
 Anno T. 76261
 Anquez M. 79415
 Ansell M. F. 77629
 Anselme C. 79385
 Anthon E. W. 78823
 Aoki K. 78950
 Aoki S. 77917
 Apps E. A. 79705
 Aquarone E. 79158
 Arai A. 77665
 Arai T. 76241
 Arakawa S. 76675
 Araki S. 79878
 Arden T. V. 78219
 Arditi M. 76230
 Ardley S. M. 79796 II
 Arend A. G. 77914, 78932
 Arends C. B. 76315
 Arendt J. 79249
 Arent J. 77614
 Arit K. 77126
 Arkosi K. 76449
 Armellini L. 76437
 Armfield W. 79986
 Armstrong F. A. J. 77276
 Armstrong W. D. 77933
 Arnold H. 80073
 Arnold R. C. 79071
 Arpino A. 79185
 Arrandale R. S. 78427
 Arth G. E. 78778 II
 Arventiev B. 77576
 Asahara J. 79616
 Asahara T. 78257
 Asahino Y. 77335
 Asai T. 79264
 Asano S. 77684
 Asatoor A. 77386
 Ašćik K. 78179
 Asensi G. 77183
 Asher R. C. 76420
 Ashinuma K. 76445
 Ashley L. E. 76893
 Ashton H. M. 76570
 Aspinall G. O. 77785
 Asquith R. S. 79935
 Assendelft L. 77926
 Aten A. H. W. 76964
 Atkinson G. L. 79948
 Ato 77162
 Audykowski T. 78065
 Aumann H. 79296
 Auskern A. B. 76482
 Austen D. E. G. 76361
 d'Auzas J. 79731
 Avy A. 78945 II
 Babcock J. C. 78792 II
 Babuschkin W. I. 78355
 Babuška I. 78519
 Backensto E. B. 78003
 Baczynski A. 76243
 Baeckmann W. 78078
 Baer E. 77748
 Baer H. H. 77787
 Bagchi P. 77871
 Baggett D. A. 78574 II
 Bailey H. E. 78933
 Bailey R. 78972
 Bailey S. E. 76228 II
 Bain J. W. 79462
 Baird J. C. 76358, 76627
 Baker J. M. 76363
 Bakker P. J. 77898
 Balabanow S. 76530
 Balázsfalvyné Zergényi M. 77368
 Baldwin R. L. 76886
 Baltzakis N. 79385
 Bamford C. H. 80113
 Bami H. L. 78837
 Banciu A. S. 78310
 Banerjee N. G. 77356
 Banerjee T. 78035
 Banerji S. K. 77179
 Banfill H. M. 79884
 Banigan T. F. 79214 II
 Banister A. J. 77274
 Banno S. 77060
 Bánya J. 77133
 Bär F. 78176
 Baranauckas C. F. 78618 II
 Baranowski B. 76594
 Bardolph M. P. 78794 II
 Barker W. F. 76165
 Barnard A. J. 77145, 77185
 Barnartt S. 76937
 Barnes I. J. 79420
 Baronnie R. C. 78211 II
 Barr F. A. 78407 II
 Barr M. 78719
 Barrett F. 77918
 Barrett F. O. 79215 II
 Barrett M. L. 77974
 Barrow R. F. 76275
 Barsky L. I. 77591
 Barth C. A. 76957
 Barth E. J. 79095
 Barthel W. F. 78863
 Bartlett P. D. 77484
 Barton D. H. R. 77806
 Barton D. M. 78634 II
 Bartschat A. 76537
 Barzan M. 79734
 Basak M. G. 76440
 Basamac C. 79289
 Bashford R. I. 79900
 Bassi I. W. 80064
 Bassiri T. 78927
 Bastiansen O. 76260
 Basu S. 76898
 Bate G. L. 76987
 Bates R. L. 77959 II
 Bauer G. 79886
 Bauleke M. P. 79045 II
 Baum F. 78034
 Baum W. M. 78209
 Baumann H. 79607
 Baumann H. P. 80046
 Bautsch H. J. 77066
 Bave G. 78542
 Bawn C. E. H. 80111
 Bax C. M. 76387
 Baxendale J. H. 76766
 Bayer I. 77371
 Bayer O. 79632 II, 79635 II, 79648
 Beals E. L. 78801 II
 Beattie J. S. 79997 II
 Beaumont R. H. 79983
 Beazley W. 79860
 Becher H. J. 76340
 Becher J. J. 79894
 Becher P. 79222 II
 Beck 79413
 Beck W. 78331
 Beckel C. L. 76299
 Becker E. I. 77582
 Beckett A. H. 77147
 Beckmann R. 77204
 Bede I. 77992
 Bedinger J. F. 76955
 Bednář S. 78406
 Bednarz K. 77601
 Bedoukian P. Z. 78925
 Beecher D. T. 76613
 Beecher J. S. 78021
 Beeken D. W. 77939
 Beekman G. 79032
 Beekman S. M. 79564
 Beer M. 77632
 Beeson E. J. G. 78299 II
 Behrens R. W. 79224 II
 Behrens U. 78097
 Behun J. D. 77686
 Beler B. 78372
 Beindorff A. B. 79833 II
 Beingolea G. O. 78851
 Beke D. 77831
 Belher H. V. 80059
 Belcher R. 77144, 77187, 77188
 Belle J. 76482
 Belles F. E. 76714
 Bělohávek O. 77254
 Bělohradský F. 80015
 Belvin W. L. 79846
 Benbow J. J. 80086
 Bencze K. 78183
 Bencze W. L. 77591
 Bendelow V. M. 79266
 Benedek L. 79498
 Bengelsdorf I. S. 77693
 Benington F. 77655
 Benk E. 78922
 Bénéard J. 76946 K
 Bennett C. E. 76864, 77148
 Benneville P. L. de 77692
 Benoist P. 76220
 Benson A. M. 76331
 Beran K. 79258
 Berdowski N. 76243
 Berg H. 80060
 Berg S. 78010
 Berger A. 76869
 Bergman E. D. 77755
 Bergmann G. 76470
 Bergmann W. 79862
 Bergson G. 77648, 77753
 Bergwein K. 78935
 Berlinzon H. 78859
 Berk A. A. 78082
 Berlage F. 77661
 Berliner E. 77610
 Berndt D. 76814
 Bernhauer K. 78651 II
 Bernstein H. J. 76375
 Bernstein K. H. 78356
 Berry J. P. 80089
 Bersch H. W. 77641, 77642
 Bestian, H. 78606 II
 Bestmann H. J. 77774, 77776, 77855
 Bethge P. O. 77377
 Bethmann M. F. 79519 II
 Bettini S. 78848
 Betts E. E. 77838
 Betzer H. 78448
 Beutler F. 79205
 Beutler F. A. 77912
 Beyer H. 77696
 Beyler E. 79683
 Bhatia B. S. 79392
 Bhatnagar M. P. 76674
 Bhattacharya A. K. 77222, 77906
 Bhattacharya G. M. 80102
 Bhuchar V. M. 77166
 Bianchi U. 80035
 Biczysko J. 79016
 Biederbick K. 79527
 Biegler P. 79489, 79493
 Bielański A. 76857
 Biele M. 79664
 Bierbrauer G. 78444
 Bierre M. A. 79221 II
 Bigliardi G. 76427
 Blijvoet J. M. 76428
 Bil M. 76143
 Bilberg E. 79888
 Billman J. H. 77626
 Binder H. 78637 II
 Biniecki S. 78714
 Birch A. J. 77499
 Bircumshaw L. L. 76718
 Bird G. R. 76358, 77444
 Bird T. B. 80099
 Bishop A. E. 79842 II
 Black A. L. 77760
 Bláha K. 77460
 Blake M. I. 77743
 Blake P. D. 77445
 Blanchard E. P. 77798
 Blank E. W. 79203
 Blanquet L. 77125

Blasco E. 78700	Bradford E. C. 77182	Brutcher F. V. 77547	Campos M. A. 79507 K	Chasset R. 80077
Blazek R. J. 79219 II	Bradford L. W. 77385	Bruylants A. 77531	Canady W. J. 76620	Chatelain P. 76686
Blažek Z. 78711	Bradley J. N. 76691	Bryan F. R. 77303	Canfield T. L. 78076	Chatfield H. W. 79073
Bleaney B. 76363	Brandels J. 79992	Bryce J. R. 79854	Cannon C. G. 76332	Chatterjee J. N. 77013
Blish M. J. 78774 II	Brandt M. W. 78475	Buchan R. C. 78036	Cannon R. 78569	Chatterjee A. K. 77708
Blots M. S. 76359	Brännland R. 76788	Buchanan J. G. 77771	Cano R. 76666	Chatterjee D. N. 77019
Blomgreen E. 76799	Brasch J. 77653	Buchar E. 76199	Canonica L. 77580	Chaudrut P. 79144 II
Bloomfield G. E. 79730	Brassard H. 79943	Büchel K. H. 77877	Cantarelli C. 79380	Cheetham H. C. 79044
Blout E. R. 77444	Brauer H. 77905	Buchet E. 77921	Cantrelle R. 78357	Chen Chi-ao 77572
Blum S. E. 79039	Braun H. E. 77349	Büchi J. 78694	Capito L. 77672	Chen Chi Ling 79048
Blumenfeld J. 78285 II	Braun J. D. 78086	Buchnea D. 77748	Carbonneau L. J. 80117	Chen Jen-lien 77572
Bobalek E. G. 79651	Braun J. V. 78086	Budd W. E. 78112	Carcia Regueiro I. 79315	Chen Tien-chin 77214
Bobbitt J. M. 77832	Braun V. 78862	Buděšinský B. 77186, 77189	Cardinet J. 76984	Chen Ying-wu 79072
Boccacci M. 78848	Braunbek W. 76207	Buettner G. S. 79746	Cardini C. E. 76190	Cheroff G. 76493
Boclanowski A. 79046 II	Bravo Ordenes R. 79189	Bugat N. 77143	Cardon P. B. 78284 II	Cheshire J. D. 76868
Bodem H. 77609	Brdička R. 76767	Buhe E. 78294 II	Caretto A. A. 76589	Cheutin A. 77566
Boeddeker H. 77821	Brecht W. 79852	Bührer-Sax E. 79689	Carey G. C. R. 78193	Chiddix M. E. 78909 II
Boehm T. 78728	Breda C. 77481	Buhs A. 79097	Carleson G. 76600	Chikahisa Y. 80083
Boëtius M. 77360	Bredereck H. 77791	Buhs A. 79684	Carleton N. P. 76272	Chiltz G. 76697
Bognar R. 78698	Bredig M. A. 76796	Bulsman J. A. K. 77811	Carlisle D. B. 77114	Chisholm D. 78831
Boháčková V. 76846	Breeden G. B. 78120	Bullit J. 78867	Carlson C. E. 76472	Chitale A. G. 80056
Bohlmann F. 77527	Brekke J. E. 79394	Bullock E. 77880	Carlston E. F. 79653	Chmielewska I. 77848
Böhme H. 77514	Bremme R. 79950	Bullock M. W. 78604 II	Carr E. L. 79797 II	Chou A. 76931
Bohun A. 76503	Breneman E. J. 78953	Bunch W. R. 79804 II	Carr R. A. 79662	Choudhri M. B. 77085
Boix E. 79291	Brenner M. 77867	Bunge W. 79634 II	Carra S. 76633	Choulat G. 79023
Boksay Z. 78412	Brenshede W. 80004 II	Burch J. E. 79039	Carranza Márquez M. 77270	Chow Chi-ting 77598
Bolz C. 79113	Breukel S. J. H. 77925	Burchfield H. P. 77854	Carrière G. 77526, 79199	Chrétien A. 76934
Bommel A. J. 76428	Březina J. 76188	Burcik E. J. 79127 K	Carstens H. 77019, 77028	Chrétien R. 77763
Bonamico M. 77672	Brian R. C. 78889	Burdeklin J. T. 78195	Carter N. C. 78624 II	Christensen B. E. 77878
Bonati A. 77580	Bricker C. E. 77194, 77257	Burdese A. 78004	Carter P. H. 77659	Christiansen C. B. 79858
Bondarczuk L. 79828	Bright N. F. H. 76927	Bureau P. C. 78941 II	Carvalho Ferreira R. 76781	Christol H. 77558, 77606, 77607
Bonde G. 78008	Brigman G. H. 74236	Burgaud L. 78868	Carver T. R. 76230	Christoph E. 79633 II
Boner C. J. 79119	Britton S. C. 78002	Burger L. L. 76913	Cascioli A. F. 78156	Chrobak L. 77110
Bonneau L. 77357	Broad W. C. 77145, 77185	Burger M. 79258	Casida J. E. 78844	Chubb T. A. 76956
Bonnemay M. 76819	Brochhagen F. 79642 II	Burlánek J. 79236	Cass R. A. 79662	Chue Ying-chi 77598
Bonner T. G. 77764	Brockmann H. 78796 II	Burk M. 76857	Castel P. 77731	Chujo K. 78980
Bonnet Y. 77551	Broens O. 79903	Burke E. A. 76223	Castner T. G. 76511	Church S. E. 79895
Bonvicini A. 79526	Broitman S. A. 79429	Burns L. 78301 II	Casty R. 79964 79966	Chu Yun-Wen 77610
Boog W. 77362	Brokke M. E. 77878	Burriel Marti F. 77293, 77323	Caticha-Ellis S. 76418	Cianetti E. 79547
Bopp J. D. 77345	Bromley R. D. 78149	Burschel P. 78872, 78886	Catlin A. W. 78558 II	Ciepkha G. 76947 K
Borbás A. 77780	Bromley W. S. 79850	Burton G. W. 79600	Cavalca L. 76427	Cieslak J. 77845
Borchers H. 76650	Broniszevska M. 79444	Buu-Hoi N. P. 77608	Cavicchi Sandri G. 78739	Cihal K. 79240
Boreli F. 76222	Bronowski J. 78968	Buzelin A. 79981	Ceccaldi M. 76323	Cimino A. 76462
Borman A. 77814	Bronstein H. R. 76796	Byers H. F. 76318	Cederquist K. N. 79869	Cimler L. 77835
Boromissa T. 79096	Brooke J. M. 78579 II	Bylund A. 79544	Cerchez V. 79128 K	Clobanu E. 79904
Borovička M. 77835	Brooker L. G. S. 78658 II	Byram E. T. 76956	Černa J. 79476	Clobanu V. 79812
Bory C. 76607	Brooks M. C. 79795	Byrdy S. 78819	Černý P. 77032	Clovicá I. 79290
Bouma B. C. 76498	Brooks R. O. R. 78160, 78170, 78260 II	Byrom D. 78126	Chabrier P. 77578	Čipera J. 79019
Bourgeat P. 80023	Broszkiewicz R. 78727		Chaillou A. 79539	Čížek J. 76830
Bourne E. J. 77764	Broul J. 78423		Chakrabarty M. M. 77286	Classens J. W. 79454
Bouquin J. P. 77703	Brouquet J. P. 78206		Chakravarti R. N. 77863	Claffy E. 76496
Bouval C. 79946	Brown E. V. 78768 II		Chambers M. F. 80013	Clark A. 76353
Bouy P. 76934	Brown G. L. 78910 II		Champetier G. 80123	Clark E. J. 79540
Bowers V. A. 76360	Brown H. 78047		Champion F. A. 78011	Clark L. C. 77655
Bowles V. O. 79133 II	Brown J. W. 77439		Chandler J. M. 79109	Clark L. W. 76708, 77480
Bowman C. M. 77710	Brown K. M. 78146 II		Chandler R. H. 79672	Clark S. P. 76334
Bown C. D. 78111	Brown L. C. 76376		Chandrasekharan K. 79100	Clarke R. S. 77053
Boyd G. E. 76845	Brown R. D. 76384, 76687		Chang C. D. 77773	Clarke W. C. 79178
Boyd I. H. 76413	Brown T. L. 76316, 76320		Chang Chiang-Hsi 78926	Clauss R. J. 78047
Boyles R. W. 79775	Brown U. M. 77659		Chang Chun-hao 76746	Cleaver C. S. 78584 II
Brackett J. W. 77985	Brownstein A. M. 77781		Chang P. C. 76769	Clegg P. L. 80085
	Bruce R. H. 79523		Chang Ta-Chuang Lo 79013	Clement J. D. 76222
	Brun P. 76149		Charlampowicz Z. 79360	Clément R. 79310
	Brun J. 78864		Charles R. G. 76937	Cliff A. 78089 II
	Brun P. 79384		Charlett S. M. 77515	Close G. C. 78453
	Brusseau B. H. 78937		Charlton J. A. 79430	Close R. A. 77187, 77188
	Brusset H. 76946 K		Charonnat R. 76947 K	Closson R. D. W. 78654 II
	Brutcher F. V. 76345, 76380		Chasanov M. G. 79212 II	Cobb C. M. 76893
				Cocco A. 76661
				Cochran E. L. 76380

- 80077
78668
W. 79673
N. 77013
K. 77700
N. 77809
79144 II
C. 79646
77572
Ling 79840
77572
77214
79072
8493
78686
77566
E. 78009 II
80083
897
78831
80056
I. 77848
931
B. 77085
79023
77598
76934
77763
E. 77878
C. B. 79860
7558, 77604
79633 II
77110
76956
77599
980
79895
77610
79547
947 K
7845
240
7462
835
79904
79812
290
19
W. 79450
496
3
79540
77655
7808, 77483
76334
77053
79178
78047
78584 II
80085
76222
9 II
78453
77187, 77188
V. 78654 II
5893
61
L. 76340
- Cochran W. 76418
Coffield T. H. 77463, 77571
Cohen A. 76745
Cohen J. 80039
Cohen S. 77755
Cole G. H. A. 76582
Cole Q. P. 78612 II
Cole S. S. 78395
Coleman J. E. 78590 II
Coleman L. E. 80115
Coleman L. J. 79671
Coles B. R. 76518
Coles E. T. 78205
Collard J. 77608
Coller B. A. W. 76687
Collet L. H. 76778
Collins K. H. 78787 II
Colomb P. 79598
Colonge J. 77507
Colton E. 76183
Colton F. B. 78790 II
Combrisson J. 76556
Compton W. D. 76505
Conner J. C. 78646 II
Connor J. V. 76577
Constant R. 78223
Conway J. B. 77923
Cook D. 76330
Cook R. E. 80078
Cooke W. B. 78128
Coombs G. W. 79449
Coonradt H. L. 78698 II, 79139 II
Cooper E. C. 77408
Cooper W. 80099
Coover H. W. 78903 II
Copley M. J. 79371
Coppa-Zuccari G. 79557
Coppini D. 79502
Corazzi L. 79547
Corbridge D. E. C. 77309
Cordell E. 79020
Cordonnier R. 79288
Corio P. L. 76583
Corkhill W. N. 76163
Cornforth J. W. 77652
Corradini P. 80064
Corsano S. 77672
Corse J. 77474
Corso C. 79526
Corson B. B. 79078
Cosar C. 78795 II
Costa R. 78930
Costa Novella E. 77511
Cotton F. A. 76310, 76374
Cotton J. B. 78000
Coutal J. W. 79612
Coulson C. A. 76404
Coulter J. H. 79919 II
Courtet J. 77374
Cousin J. V. 79993 II
Covello M. 77637
Coves J. 79601
Cowan C. B. 77903
Cowan C. T. 76868, 76880
Cox E. G. 76408
Cox F. G. 78037
Crabbé P. 77590
Craggs J. D. 76227
Craig I. 76329
- Craig W. E. 71645 II, 78894 II
Cramer F. 77742
Craske M. A. 79586
Crawford B. 76308
Creely J. W. 79998 II
Cremlyn R. J. W. 77746
Crenshaw J. B. 79577
Cressman A. W. 78841
Cristini B. J. C. 79158
Croft W. J. 76547
Cronheim G. E. 78759 II
Croon I. 79866
Cross A. H. J. 76349
Cruceanu I. 78685 II
Csányi L. J. 76800, 76932
Császár S. 76541
Csavinsky P. 76237
Csokán P. 78342
Csűrös Z. 76756
Culemeyer K. 79720 II
Culkin F. 77236
Cullis C. F. 76712
Cummins K. W. 78210 II
Cuno H. 79620
Curson G. A. 78057
Cuthoys G. C. 76174
Curti T. 78326
Curtiss E. M. 80096
Čuta J. 77097
Cyvin S. J. 76302
Czermak W. 79639 II
Czerwik Z. 76702
Czetsch-Lindenwald H. 78677
- Dahl K. 76193
Dahlgren S. E. 76887
Dahmen R. 79961
Dainton F. S. 80078
Dalal S. H. 79404
Dalbke R. G. 78009
Dalgarno A. 76684
Daigliesh C. R. 77386
Dallinga G. 76238
Dalton R. H. 78465 II
Damlé W. R. 79261
Danby C. J. 76696
Danforth J. D. 76930
Danilof H. 76192
Danon J. 77169
Dante M. F. 79658
Danti A. 76310
Dantzig G. B. 76625
Danulat F. 79048 II
Danziger B. H. 78275
Darden S. E. 76222
Darmois R. 79091
Dasgupta B. 77863
Das Gupta N. N. 79001
Dauben W. G. 77470
Davant A. 80008 II
Davidson G. 78838
Davies J. S. H. 77640
Davies M. 77537
Davis C. H. 78870
Davis D. S. 76586, 78262
Davis J. L. 79870
Davis K. 78403
Davis R. B. 77581
Dawes J. G. 78195
- Dawson J. 77172, 77195
Deadman A. L. 79038
Debras J. 77200
Decker B. F. 76416
Dee R. M. 78578 II
Deffet L. 78965
De Henau G. 79059
De Kay H. G. 78721
Delanos P. 79064
Delarozrière F. 79024
Delate E. J. 77889
Delavault R. E. 76970
Delépine M. 76947 K
Delest P. 77643
Delille J. 77390
Dellwala C. V. 77585
Delmenico J. 79977
Delwaulle M. L. 76626
Delzenne G. 80033
Demerseman P. 77566
Demichowicz - Piloniowa J. 76594
De Navarre M. G. 78933
Denbigh K. G. 77944
Den Herder M. J. 79075
Densham A. B. 79006
Denss R. 77864
Derefi J. 76533
Derminot J. 79929
Deryaguin B. V. 76838
Desai B. M. 77671
Desai R. D. 77671
Desaynard P. 78868
Deschamps J. 76335
Deselaers K. 77706
Deshpande P. K. 79110
Destombes J. P. 76984
Detroux L. 78887
Deuel H. 76879
Deutsch D. H. 78764 II
Deutsch L. 79128 K
Deverell-Smith R. 79583
Devillers P. 79242
De Vlieschauer A. 79406
Dewhurst J. R. 79038
Dexter D. L. 76497
Dey A. K. 77179, 77207
Dhar N. R. 76144
Dhariwal A. P. S. 77085
Diaper D. G. M. 77246
Di Benedetto A. T. 76885
Dick I. 78740
Dickenson T. A. 79688
Dickey J. B. 78903 II
Diehl H. 76939
Diehl P. 76369
Dietz K. 79627, 79645 II
Dietze M. 79766
Dietzel E. 78797 II
Dilaris I. 77745
Di Marzio E. A. 76636
Di Modica G. 77528
Dimov G. 76284
Dinnequin M. 78951
Dintenfass L. 79650
Dittrich S. 76479
Djerassi G. 77832
Dlabac M. 77089
Doak G. O. 77744
Dobas J. 77803, 77690
Dobias B. 76904
Dobrowolski M. 78999
- Dodova M. 77628
Doerffel K. 77142
Doering R. F. 77582
Doering W. von E. 77500
Doerschuk A. P. 77848
Dolan J. E. 76717
Doležal J. 77339
Doll W. 77347
Dollimore D. 76473
Dolmetsch H. 79863
Domagk G. 78750 II, 78763 II
Domange L. 78730
Domb C. 76553
Donath H. 79304
Dondes S. 76763
Donnet J. B. 80041
Donovan R. E. 76314
Dorfman L. M. 76762
Dörken A. 78899 II
Dorner S. 77287
Dorset B. C. M. 79811
Dorst E. 78405
Douglas G. W. 80020
Doullin D. R. 76612
Dowling R. J. 78905 II
Downey P. M. 78659 II
Doyle C. D. 80096
Dozono Y. 77068
Drachenfels H. J. von 79447
Drachovská M. 78843
Draignaud P. 78357
Drauglis E. 76239
Dresia H. 77204
Drew R. E. 78003
Drexler O. 76522
Dreyfus P. 79849
Drickamer H. G. 76331, 76338
Droc I. 78685
Drowart J. 76265
Druce R. G. 79430
Duane J. J. 78961 II
Dubb H. E. 77476
Dubois P. 79524
Důbravková L. 77820, 77830
Dubs M. A. 78563
Dufraisie C. 77681
Duke F. R. 76798
Dumke W. P. 76456
Dunals de Loture 77357
Dunbar A. 78212 II
Dunbar G. D. 79065
Dunbar R. E. 79658
Duncan E. P. 79861
Dungler J. 78088 II
Dunlop S. G. 78123
Dunn R. E. 78892 II
Dunwoody W. B. 79103
Dupuis T. 76946 K
Durandet J. 77937
Durie R. A. 76341, 77091
Dutron R. 78546
Dutta B. C. 76514
Dutton G. S. 77775
Duval C. 76947 K
Duveen D. I. 76145
Duverhoy E. 79425
Dvořák J. 77614
Dyer A. F. 78157
- Dyer C. P. 78655 II
Dyer E. 79864
E
Earl J. C. 76255
Ebbing D. D. 76184, 76232
Eberson L. 77525
Ebsworth E. A. V. 77722
Ecker S. 79768
Eck J. C. 78587 II
Eckardt O. 79335
Eckel J. G. 79074
Eckert R. 79629 II
Eda B. 76385, 76386
Edson E. F. 78856
Edson N. L. 76169
Edson S. N. 77307
Edström J. O. 76724
Edward J. T. 77826
Edwards F. H. 79778, 79780
Edwards H. D. 79969
Edwards J. 78048
Edwards R. A. 79407
Egdell J. W. 79400
Eggels P. J. H. 77329
Eggers D. F. 76315
Eggert C. V. 78127
Eggert J. 76774
Eglite A. 78874
Ehrhart G. 78758 II, 78771 II
Ehrnrooth E. 79874
Eichel H. J. 77634
Eijnsbergen J. F. H. 79667
Elaet J. 79996 II
Eisler C. 78460 II
Ekwall A. 79911
Elias H. G. 77432, 80056
Elkins R. H. 79132 II
Elliker P. R. 79470
Elliot L. R. 78115
Elliot R. L. 79935
Ellis S. G. 76448
Ellis S. R. M. 77934
Elmore D. T. 77602, 77859
Elöd E. 79980
Emeleus H. J. 77727
Emerson W. S. 78636 II
Emery J. 78075
Emmett P. H. 79136 II
Enders E. 78592 II, 78890 II
Enders H. 79979
Endow N. 76692
Eneback C. 76295
Enebo L. 79890
Engel C. R. 77815—77817
Engelhardt H. 77434
Engelhardt U. 78118
Engell H. 78005
Engels K. 79704
Engst R. 77299
Enoch O. 79109
Enos H. I. 78619 II
Enst R. 79314
En'yo M. 76817
Epelboin I. 78812, 78335
Epp A. 76327

- Epstein M.B. 76843
 Erbo T. 79313
 Erchak M. 79219 II
 Erdmann-Jesnitz F. 76656, 76657
 Erlandsen L. 79649
 Erlandsson G. 76352
 Estrada N. 79692
 Ettore R. 77704
 Eubanks A. G. 78454
 Eugster C. H. 77864
 Evans G., III, 77547
 Evans L. R. 77508, 77509
 Evelt K. 79554
 Evers E. C. 78230 II
 Evers E. 76944
 Evesson G. E. 77413
 Ewald M. R. 78404
 Ewan G. T. 76211
 Ewles J. 76475
 Exner L. J. 78645 II
 Exner O. 77542
 Eyring H. 76246, 76685
- F**
 Faber G. 77791
 Facius R. 79664
 Faestraets L. de 78887
 Fahrenbach M. J. 78787 II
 Fahrni F. 79925 II
 Fakstorp J. 77478
 Falcotet R. 77507
 Falqui M. T. 76938
 Fang F. T. 77471, 77472
 Farag A. 77267
 Farkas R. Z. 79988 II
 Farnworth A. J. 79954
 Fasham J. A. L. 77405
 Faust J. A. 78913 II, 78914 II
 Fava G. 76437
 Federkiel W. 79996 II
 Fedoronko M. 76833
 Feigl F. 77330
 Feitelson B. N. 77679
 Feldman S. 76688
 Felice R. D. 79893
 Felicetta V. F. 79876
 Ferguson E. A. 79521 II
 Ferguson J. M. 79884
 Fernández Biarge J. 76304
 Ferrand G. 78865
 Ferrari A. 76427
 Ferrier R. J. 77785
 Flechter R. H. 78134
 Field F. H. 76266
 Fielden M. L. 78759 II
 Fields E. K. 76935
 Figuš V. 78497
 Filar L. J. 78631 II
 Filbert R. B. 78221
 Filipczak I. 79236
 Finch D. 78973
 Fincke H. 79322
 Finney K. F. 79336
 Firth M. E. 77652
 Fischer B. 79218 II
 Fischer H. 76562
 Fischer H. 76774
 Fischer H. 77779
 Fischer K. 77383
 Fischer K. A. 79924 II
 Fischer K. H. 77641
 Fischer R. 77703
 Fischer W. 78234 II
 Fischer W. A. 76664
 Fischer-Hjalmar I. 76399
 Fisher D. J. 77036, 77437
 Fisher P. S. 76219
 Fiszer J. 78129
 Fitzke R. 77957 II
 Flaschen S. S. 76665
 Flaschka H. 77145, 77185, 77280
 Fleischer K. D. 77361
 Flentje M. E. 78529
 Fletcher A. C. 79663
 Fletcher W. 78251
 Fletcher W. P. 79733
 Florea I. 78740
 Flores S. E. 77876
 Floret A. 77448
 Flory P. J. 80076
 Fodor J. 77266
 Foley D. D. 78221
 Folkers K. 77865
 Foner S. N. 76268, 76360
 Fontana P. 78290
 Forbes E. J. 77757
 Forbes W. F. 76290
 Ford H. W. 76692
 Ford M. A. 77391
 Forel M. T. 76335
 Forestier H. 76161
 Förster F. 79589
 Forster W. S. 78641 II
 Forsyth W. G. C. 77870
 Foit J. 79231
 Fort T. 76855
 Fortuin J. M. H. 76264
 Forty A. J. 76558
 Foster J. H. 79703
 Foster J. L. 79907
 Foster L. M. 76560
 Fouassin A. 79426
 Foulds R. M. 78869
 Foulon A. 79535, 79537
 Fouquey C. 77783
 Fournier R. M. 77372
 Fowler B. V. 77969
 Fowler W. F. 78956 II
 Fragner J. 79476
 Francis G. H. 77043
 Franck B. 78796 II
 Franco do Amaral S. 78836
 Frank F. C. 80091
 Franke G. 78480
 Frankavitch E. L. 76267
 Franklin J. L. 76266
 Franzen V. 77468
 Frasch J. 78044
 Fraser R. D. B. 79927
 Frazier W. C. 79417
 Fredell W. G. 79208
 Frederick J. E. 78960 II
 Freedman L. D. 77744
 Freeman A. J. 76248
 Freeman G. R. 76696
 Fréjacques C. 77370
 Frejka J. 77712
 Freudenberg K. 77491, 77875
 Frey A. 79260
 Frick S. 76340
 Friebe E. 77973
 Fried J. 77814
 Friedberg A. L. 78457
 Friedman H. 76956
 Friedrich A. 77160
 Friedrich W. 78651 II
 Frierson W. J. 77167
 Friess S. L. 77467
 Friml M. 79240, 79241
 Frimodig M. 78828
 Fripiat J. 78964
 Fritz F. 79702
 Fritz J. S. 77182
 Froben H. 79346
 Fröblich G. 78786 II
 Froels M. 77287
 Fröhlich H. G. 79952
 Fröhlich M. 79461
 Frömling K. 80057
 Froment M. 76812, 78325
 Frömmel H. 78593 II
 Frost R. E. 77721
 Frostick F. C. 78589 II
 Frump J. A. 79190
 Fry D. J. 78959 II
 Fryer H. C. 79336
 Fryklöf L. E. 78716
 Fuchs J. 77949
 Fuchs L. H. 76430
 Fugger J. 76350
 Fuhrmann H. 77983
 Fujii K. 77202
 Fujii M. 79821
 Fujii S. 79857
 Fujimoto S. 79823
 Fujimoto T. 78265
 Fujisawa O. 79668
 Fujishiro R. 80037
 Fujita J. 76249
 Fujita S. 77392
 Fujitsu T. 79254
 Fujiwara A. 79198
 Fukuda M. 76817
 Fulton C. O. 79149
 Fulton H. G. 78835
 Fumi F. G. 76464
 Funakubo E. 77568
 Funke W. 78067
 Furrer F. 78110
 Fürst F. 79303
 Fürst M. 76777
 Furukawa J. 77564, 77900
 Fusco R. 78776 II
 Fuson N. 76335
 Fussell L. E. 78450
 Fussi F. 78220
- G**
 Gabert A. 78097
 Gaida E. 77099
 Gaignaire M. 78054
 Galandak J. 78143 II
 Gallo S. 78004
 Gallo U. 78732
 Galloway N. McN. 77213
 Gambill W. R. 77894, 77895
 Gamboni G. 77703
 Gans E. 76787
 Gannt J. E. 78146 II
 Ganzel L. 78664
 Garcia E. N. 78764 II
 Garcia R. 79561
 Garcia Pérez J. 78184, 78202
 Gardan J. 77766
 Gardiner J. G. 77770
 Gardner D. M. 76944
 Gardner L. R. 78816
 Garestier R. 77357
 Gargya L. 77401
 Garner F. H. 76164
 Garner J. J. 77935
 Garofalo A. M. 76463
 Garofano T. 77573
 Garreau Y. 77698
 Garrido J. M. 79263
 Garstkiewicz T. 78706
 Gärtner K. G. 77742
 Gasinski K. 79156 II
 Gáspár L. 79096
 Gaspar R. 76538
 Gasparić J. 77363
 Gastambide M. 78586 II
 Gatehouse B. M. 76325
 Gates J. W. 78229 II
 Gatos H. C. 78068
 Gattow G. 76432
 Gau L. 79367
 Gauhe A. 77787
 Gaumont R. 77507
 Gauss W. 78761 II
 Gautsch O. 77296
 Gavin G. 77700
 Gaydon A. G. 76274
 Gebert E. 76430
 Géczy I. 76756
 Gee G. 80087
 Gee M. 77772
 Geel W. C. 76498
 Gehring H. 79690, 79695
 Geiger C. F. 77563
 Geiseler G. 80046, 80058
 Genchev M. 76284
 Gensac H. 78952
 Gent A. N. 80072
 Genzsch F. O. 78938
 George J. W. 76374
 Geraci J. 78784 II
 Gerbaux R. 80066
 Gerber H. 79622 II
 Gerischer H. 76813
 Gerphagnon M. C. 77636
 Gerrard J. S. 78077
 Gershenfeld L. 78725
 Gertz K. H. 77436
 Gever G. 78767 II
 Ghaisas V. V. 77645
 Gherghel F. 79813
 Gherghinof R. 77623
 Ghosal M. 77871
 Ghosh A. K. 76514
 Ghosh R. C. 79930
 Ghosh S. 77269
 Ghosh S. N. 76955
 Gibbs J. H. 76636
 Gilbert R. 76703
 Gibson D. L. 79468
 Gibson E. J. 77896
 Gibson J. G. 76558
 Gilbert G. R. 78698 II
 Giletti B. J. 76987
 Gill E. K. 76273
 Gillam N. W. 79575
 Gillespie R. E. 79149
 Gilman H. 76772, 77711, 77715, 77719, 77723
 Gil Montero J. 78278
 Ginsburg D. 77833
 Giordano I. 79104
 Giovambattista N. 78713
 Giovannini E. 77550
 Girard P. 78962 II
 Girault G. 76783
 Girod E. 77864
 Giudicelli R. 77578
 Giuscá D. 77047
 Giustina G. 76602
 Given P. H. 76698
 Gjønnes J. 80065
 Gladel Y. I. 77937
 Gladrow E. M. 78572 II
 Glasgow F. L. 77895
 Glass T. 78440
 Glatzer G. 76397
 Glemser H. 78811
 Glenn H. D. 78905 II
 Gleu K. 76598
 Glöckner W. E. 77333
 Glogoczowski J. J. 77095
 Go Y. 79938
 Gobrecht H. 76537
 Godard H. P. 78023
 Goded y Mur A. 79418
 Godfrey L. E. A. 77569
 Godowsky L. 78961 II
 Goebel C. G. 79215 II
 Goebel M. 79051 II
 Goel R. N. 77873, 77874
 Goerdeler J. 77706
 Goes M. L. 76214
 Goffredo O. 77556
 Goldammer R. 78358
 Goldberg C. 77342
 Goldberg M. 78814
 Golden J. H. 77881
 Goldfinger P. 76697
 Golding D. R. V. 78639 II
 Goldman M. 76323
 Goldschmid O. 77794
 Goldsmith H. A. 79228 II
 González A. G. 77824
 Gonzalez-Sanchez F. 78976
 Gooch K. J. 79617
 Good W. D. 76619
 Goodenough J. B. 76547
 Goodenough R. D. 77394
 Goodwin J. T. 79113
 Goody R. M. 76953
 Gorin P. A. J. 77709
 Görlich E. 77058
 Görlich Z. 77058
 Görner R. 76656
 Gorodetzky S. 76215
 Gorter E. W. 76555
 Gostkowska H. 78999
 Goto K. 77834
 Goto T. 79320
 Gotohi R. 76542

77896
76558
78608 II
76987
273
79575
E. 79140
772, 77711
9, 77722
7. 78276
77833
9104
N. 78713
77559
62 II
783
84
77578
47
5602
76698
065
77937
78572 II
77885
0
7
811
8905 II
3
E. 77333
J. 77095
537
78023
A. 79418
A. 77569
8961 II
9215 II
II
3, 77874
06
14
56
8358
42
14
7881
5697
78639 II
23
7794
79228 II
77824
F.
617
619
76547
77390
9113
953
77760

Goubeau J. 76312
Gourary B. S. 76509
Gowan J. E. 77639
Gowenlock B. G. 76347
Goy R. S. 79781
Grabendorfer W. 79541
Grabowich P. 77814
Gracts H. 77298
Graf E. 77821
Graft-Petersen P. 76874
Grann R. 76399
Grallinski M. 79765
Grammer W. 77960 II
Gramstad T. 76862
Gränacher J. 76369
Grandjean W. B. 78892 II
Gränicher H. 76523
Gras G. 77731
Grassmann W. 79698
Grauer A. 77100
Graulich W. 79629 II
Gray B. F. 76233
Gray J. D. 76236
Gray K. R. 79917 II
Gray L. T. 79681
Gray R. A. 77509
Gray V. R. 78066
Gray V. R. 78972
Green J. 76976
Green J. 77843, 77844
Green N. 78863
Greene G. 78141
Greenfield E. W. 78147 II
Greensmith H. W. 80094
Greenspan F. P. 78279 II
Greenstein J. P. 77857
Greenwood N. N. 76917
Greer B. A. 79149
Gregg S. J. 76473
Gregory N. W. 76175
Gregory W. A. 78752 II
Grell E. 77429
Greiner E. S. 76520
Greiner H. 79591
Griegler P. F. 78232 II
Griffel M. 76622
Griffin J. J. 76210
Griffin W. C. 79224 II
Griffith J. S. 76458
Griffiths E. 79430
Griffiths V. S. 76792
Grivas J. C. 77536
Grodde K. H. 79924 II
Groepier P. 79328
Gronowitz S. 77644
Gross D. 77165
Gross S. K. 80043
Grosse A. V. 77923
Groth A. B. 77454
Grove J. F. 77866
Groves K. 78854
Gruson G. 78991
Guedin R. M. 77351
Guenebaut H. 76274
Guenther A. H. 76321
Guenther F. O. 77378
Guernsey E. O. 79134 II
Guilbot A. 79312
Guillemin C. 76980
Guillot 79697
Guillotte J. E. 79913
Guimaraes D. 77034

Guidmann S. 77703
Gunesch H. 79125
Guntermann W. 79056 II
Gupta D. R. 77906
Gupta R. K. 76591
Gupta T. C. 77222
Gupta Y. K. 77269
Guthier G. 77360
Guthke F. W. 79628 II
Guthrie V. B. 79112
Gutjahr H. 76529
Gutowski J. A. 76520
Gutowitsky H. S. 76379
Gutwitsman J. 77325
Gwynn B. H. 78661 II
Gyani B. P. 76890

H
Haas H. B. 79196
Haase R. 76801
Haber J. 76533
Hach V. 77702
Hachihama Y. 80051
Hadamovsky H. 76656, 76657
Hadley D. J. 78595 II
Hadley D. W. 76219
Hadley R. L. 78450
Hadžirastdagić F. 78748
Haerberli W. 76222
Haefter R. 77412
Hafer R. F. 78327
Häfliger F. 77864
Hagedorn M. 79631 II
Hagelocn G. 77791
Hagino K. 77320
Haglund A. 80026
Hagy H. E. 78414
Hahn I. 78703
Hahn O. M. 79587
Hainer R. M. 78230 II
Haines R. M. 79143 II
Hájek B. 76200
Halberstadt E. S. 76570
Halbig J. 77997
Halbig P. 79837 II
Hale C. H. 78581 II
Hall A. J. 79818, 79957, 79959
Hall E. G. 79368
Hall J. A. 77428
Hall J. R. 76311
Hallam B. F. 77758
Hallen S. 78720
Halmann M. 77475
Halperin H. J. 78165
Haltner A. J. 80061
Ham G. E. 79838 II
Hamann K. 78067
Hamilton I. R. 79906
Hammer O. 77395
Hamming R. W. 80088
Hammond G. S. 77472, 77473
Hammond L. W. 76678
Hammond R. 79562
Hamous J. 79243
Han S. T. 79870
Hanai T. 76542
Handley M. F. 78640 II
Hanewald K. H. 77811
Hangyál K. 77992

Hansburý E. 77673
Hansch C. 77563
Hansen G. 77543
Hansen K. 78028
Hansen W. N. 76622
Hansen W. R. 77316
Hanson G. A. 77630
Happel J. 76902
Haq S. 77790
Hara T. 77847
Harada T. 78264
Haraldsen H. 76405
Harati I. 79186
Harby W. B. 78641 II
Harding A. J. I. 79991 II
Harding W. M. 76859
Hardy E. E. 78616 II
Hardy J. L. 78915 II
Hardy W. B. 78648 II
Harker R. P. 79985
Harkin W. T. 79347
Harkort H. 78441
Harley F. M. 79265
Harper K. A. 79395
Harris K. L. 79330
Harrison S. A. 79225 II
Harsányi K. 77831
Hart D. S. E. 77885
Hart H. 77414
Hartek P. 76763
Härtel K. 78878
Hartler N. 76895
Hartmann F. 78292 II
Hartmann J. 80057
Hartung K. 79984
Harvey M. C. 77351
Harvey M. T. 79798 II
Hashimoto H. 76445
Hashimoto H. 77689
Hasino T. 76257
Hass G. 76486
Hass H. B. 77773
Hassall C. H. 77870
Hatano M. 80116
Hatch L. F. 77762
Haury V. E. 78591 II
Hauser T. 77375
Häusler H. 78480
Haussühl S. 76474
Havemann R. 76760
Havinga E. 77851
Hawkins E. G. E. 77569
Hawkins S. W. 80047
Hayami R. 78398
Hayashi M. 77605
Haydon D. A. 76841
Hayes F. N. 76772, 77673
Hayes K. E. 76754
Hayes W. D. 76580
Hays H. 79470
Hazen E. J. 78463 II
Hazen H. L. 78218
Heal H. G. 76786, 76919
Hearle J. W. S. 79827
Hearnes C. 76353
Heath W. A. 79772
Hecht F. 77267
Heckert R. E. 78649 II
Hedberg K. 76270
Hedberg L. 76270
Hedde R. G. 78884

Hedges E. S. 79585
Hedges R. M. 76247
Heer H. J. 77989
Heerden C. 77945
Heertjes P. M. 77898
Heffernan M. L. 76384
Hegyí I. J. 76500
Helks R. E. 79039
Heilbronner E. 76291
Hein F. 77749
Heinold G. W. 77956 II
Heinrich B. J. 77297
Heintzelman W. J. 79078
Heiny R. L. 76194
Helsenberg E. 79834 II
Heltsch H. 78234 II
Helfferich F. 76872
Heller M. S. 77553
Helm G. 78442
Helme J. P. 79679
Hemstock G. A. 79912, 79914
Henau A. 76214
Hendrich W. 76827
Hendrickx H. 79406
Hendrie J. I. 78855
Henke H. 78376
Henneberg F. 78987
Hennicke A. 79570
Hennings C. 79487
Herbert W. 79048 II
Herd K. 78447
Hergert H. L. 77794
Hermann T. 79990 II
Herne D. C. 78831
Herr M. E. 78791 II
Herrán J. 77876
Herranz J. 76304
Herrington K. 76507
Herriander C. J. 76218
Herrmann D. B. 80104
Herrmann E. 79665
Herschbach D. R. 76355
Hersh H. N. 76504, 76508
Herz W. 77653
Herzfeld K. E. 76581
Herzog E. 78039
Hesford E. 76673
Heskin P. 79400
Hetherington C. H. 79311
Heumann T. 76479, 76647
Heymann R. 79081
Heymons A. 78911 II
Hiatt R. R. 77484
Hida M. 77689
Hieber W. 76324

- Hovi V. 76617
Howard E. W. 79137 II
Howard G. A. 79273
Howard K. S. 76678
Howden M. E. H. 77810
Howell G. A. 78125
Howes D. E. 77344
Howland L. H. 79786 II
Hoyet E. 78463 II
Hruška B. 77093
Hsieh Yu-yuan 77598
Hsu Shiu-yun 77572
Huang Chin-heng 77597, 77598
Hubbard P. S. 76377
Hubbard W. A. 79269
Hubbard W. N. 76619
Hubert R. 78049
Hubmann O. 79053 II
Hübner G. 77642
Hübscher M. 79597
Hückel E. 76141
Hückel W. 76152, 77799
Hudson R. L. 76268
Huerta Ortega J. A. 78745
Huffman C. W. 77592
Hughes G. 76766
Hughes W. B. 78090 II
Hughes W. J. 77443
Huisgen R. 77529
Huls R. 77638
Hultsch K. 79791 II
Huime-Rothery W. 76404
Humiston C. G. 79923 II
Hummerstone L. G. 77114
Humphrey H. J. 79316
Humphries R. 78219
Hunnam D. 78369
Hunsmann W. 77150
Hunt G. E. 77548
Hunt P. D. 77720
Huppert P. A. 78396
Hurd R. M. 76809
Hurley A. C. 76245
Hurst R. P. 76236
Hurwitz M. D. 80002 II
Hush N. S. 76251
Hutchings L. R. E. 78235 II, 79142 II
Hüttner R. 79052 II
Hutton F. E. 79919 II
Huyghe G. 78520
Huzinaga S. 76257
Hynes F. J. 78395
Hyson A. M. 78598 II
- I
Ivanović V. 77047
Iaselskis B. 76939
Ibers J. A. 76367
Ichikawa N. 77605
Iguchi M. 78737
Ikeda K. 79654
Ikeda N. 78095
Ikeda T. 76468
Ikenoue T. 76381
Ikert B. 79605
Ilic B. 79940
Imai T. 77262, 77285
Imamura M. 76761
Imaseki T. 77550
Imhausen K. H. 79710 II
- Imhof K. 79460
Imig C. S. 79590
Imoto M. 79806
Inamoto N. 77539
Inde A. J. 76140
Inglis A. S. 77381
Ingols R. S. 77442
Ingram D. J. E. 76361
Ingram D. W. 78623 II
Ingrisch B. 77929
Inman C. E. 78602 II, 78630 II
Inouye Y. 77519
Ipsen J. 78539
Isabelle E. 77504
Isăcescu D. A. 76875
Ise N. 76870, 76899
Isenberg I. H. 79892
Ishibashi M. 78288
Ishida K. 79012
Ishikawa T. 78313
Isobe T. 76381
Istrie E. 77623
Ito M. 76261
Ito S. 79251
Ito T. 77311
Ivanov C. 77628
Ivin K. J. 80078
Ivins C. F. 78344
Iwasaki I. 77320
Iwasaki M. 77061
Iyengar M. S. 78986
Izeki A. 77084
Izumi T. 77177
- J
Jaccarino V. 76370
Jacini G. 79185
Jackson H. E. 78375
Jackson T. 79956
Jacot-Guillarmod A. 77575
Jacques J. 77695
Jacquier R. 77558, 77606
Jaenicke J. 79792 II
Jaffé H. H. 76263
Jager H. 79422
Jahn A. 76324
Jahn-Heid W. 78296 II
Jahnke H. 77817
Jain S. C. 76475
James J. A. 77343
Jamet A. 80023
Janković D. 78996
Jankowsky E. J. 78331
Janot M. M. 77825
Janousek J. 78670
Jansen J. E. 78585 II
Janssen W. F. 78368
Janzso G. 77538
Jarboe C. H. 77673
Järvi P. 79159
Jassmann E. 78754 II
Jayme G. 79862, 79886
Jax P. 79463
Ječmen J. 78712
Jeglinsky W. 78436
Jelgersma J. H. N. 78030
Jelinek J. 78818
Jen C. K. 76360
Jenkins J. A. 79781
Jenkins P. A. 77569
- Jenny D. A. 76515
Jenny W. 77752
Jensen A. 79539
Jentgen R. L. 79039
Jerie P. 78689
Jerkovits J. 79202
Jezl J. L. 79090, 79116
Ježo I. 77820, 77830
Jha S. 76591
Jiménez Gómez S. 77293
Jirousek L. 77387
Johabázi J. 78329
Johnson A. 78671
Johnson A. A. 78335
Johnson A. W. 77880
Johnson B. L. 79734
Johnson E. 79693
Johnson F. 79606
Johnson O. H. 77723
Johnson P. 77443
Johnson R. C. 76194
Johnson S. M. 76625
Johnston F. 78613 II, 78614 II
Johnston W. H. 79266
Jolliffe B. R. 76585
Jones D. A. 76559
Jones F. E. 78530, 79771
Jones F. T. 77772
Jones J. R. 78650 II
Jones L. H. 76303
Jones R. C. 76378
Jones R. L. 78889
Jones W. O. 78904 II
Jong J. C. 78709
Joplin G. A. 77013
Jorczyk E. R. 78178
Jordan A. D. 79898
Jørgensen I. A. 79374
Jorkin L. J. 78997
Jortner J. 76280
Joshi M. C. 76591
Joshi M. C. 79261
Josien M. L. 76319, 76335
Joslin R. S. 78723
Jost W. 76477
Jouanneteau J. 77808
Jousse A. 79614
Jowett A. 78982
Joy P. C. 79084
Juda J. 78194
Jude I. 77812
Juillard-Feyler J. 78215
Jules L. H. 78913 II
Julia S. 77551
Jung J. 77140 K
Jung W. 76190
Jungeblut V. 79026
Jungreis E. 77330
Junttila A. 78474
Jurkiewicz J. 79004
Just G. 77816
Justice J. L. 79840
- K
Kabasakalian P. 76835
Kabziński A. 78714
Kadota M. 78398
Kahle B. 80071
Kaiser J. 76650
Kaiser R. 80074
Kajanne P. 78189
- Kaji K. 77505
Kajigaeshi S. 77604
Kakemi K. 78743
Kakita T. 78252
Kakudo M. 76441
Kaláb V. 77938
Kalbus C. E. 76326
Kallmann H. 76777
Källner G. 78800 II
Kalousek M. 76846
Kaluszyner L. 77971
Kalvoda R. 77151
Kamada H. 79362, 79363
Kambara S. 80116
Kamenický J. 77023
Kamigaichi T. 76525
Kanazashi M. 79616
Kanda F. A. 76646
Kane B. J. 77645
Kane L. J. 79031
Kaneko J. J. 77760
Kaneko T. 77850
Kantorski S. 80019
Känzig W. 76511
Kao W. S. 79210 II
Kao Yee-sheng 77572, 77657
Kaplan J. 76957
Karashev V. V. 76838
Karr C. 79013
Karrer P. 77661
Karsulin M. 78354
Karte H. 79437
Kase S. 79776
Kashima M. 78072
Kashimura T. 79616
Kasper J. S. 76416
Kasperowicz W. 77977
Kass W. 78172
Kataoka N. 78443
Kato D. 77242
Kato S. 77689
Katritzky A. R. 76387
Katsura H. 77850
Katz L. 76436
Käufer H. 80093
Kaufman D. 78228 II
Kaufmann K. A. 79545
Kautsky H. 78609 II
Kautz K. 78451
Kawagaki K. 77192
Kawaguchi T. 76675
Kawashimo K. 77917
Kawiński A. 78203
Kay M. I. 76436
Kayaba I. 78257
Keck J. 76688
Keck J. 78777 II
Keffer F. 76552
Keglevich L. 76425
Keil T. 76817
Keil F. 78483, 78496
Keiser I. 78863
Kettel H. 78296 II
Keller A. 80091
Keller D. V. 76646
Keller H. 78793 II, 78795 II
Keller H. J. 79512 II
Keller J. L. 79124
Keller S. P. 76493
Kelley M. T. 77437
- Kellogg D. A. 79066
Kelly E. M. 78145 II
Kelly J. C. R. 78286 II
Kelly R. J. 78600 II
Kempen H. W. J. 79004
Kemula W. 76831, 77197
Kenaga E. E. 78898 II
Kenahan C. B. 77438
Kenderekshi S. 79473
Kenner G. W. 77746
Kennerley R. A. 79874
Kent W. L. 79124
Keresztély T. 76756
Kerker M. 76903, 76961
Kesler R. B. 79891
Kessler J. C. F. 79829
Kessler W. B. 77814
Jetskemy I. 77401
Kezuka K. 79905
Khachoyan J. 79968
Khan Cheema C. Z. 77799
Kharasch M. S. 76760
Kharasch N. 77868
Khorana H. G. 77777, 77778
Kida S. 76249
Kielhöfer F. 79296
Kienzl E. 76297
Kiernan F. J. 78058
Kiertel O. 79209
Kikawa M. 80110
Kikindai-Casael M. 76877
Kilbourne F. L. 79789 II
Kilpatrick M. O. 78408 II
Kincel F. A. 77822
Kine B. D. 80002 II
King A. J. 76646
King C. G. 79065
King E. G. 76621
Kinney J. R. 78823
Kinnunen J. 77190
Kinser C. A. 77247
Kircher C. E. 78317
Kirk J. S. 80016
Kirkbride B. J. 76624
Kirkov P. 78022, 78041, 78081
Kirkpatrick S. D. 76160
Kirmaier G. 79805, 79816
Kirsop B. H. 79267
Kish J. A. 77344
Kisluk P. 76847
Kitahara Y. 77557
Kitakaze K. 76445
Kitano A. 79878
Kivari A. M. 78145 II
Kiyama R. 76576
Kiyohara S. 78510
Kleber W. 76433
Kleiber M. 77760
Kleiman M. 78907 II
Klein M. P. 76366
Kleine J. 79835 II
Kleiner H. 79999 II, 80004 II
Kleinert T. N. 79819
Kleintech R. 78431
Kleist D. 78468 II
Klemm K. H. 79851
Kleppa O. J. 76616
Klevens H. B. 76897

- A. 70066
78145 II
R. 78286 II
78600 II
W. J. 79091
6831, 77197
E. 78898 II
B. 77430
79473
V. 77746
A. 79874
79124
76756
903, 79081
79891
P. 79830
77814
77401
9905
79868
C. Z.
76769
7868
G. 77771
296
78058
9
0
M. 76877
79789 II
78408 II
7822
02 II
46
65
21
9823
190
7247
3317
6
76624
78041
76168
79818
267
145 II
II
II
319
1
51
6
97
- Klickstein H. S. 76145
Klieger E. 77776, 77855
Klier M. 76488
Klingenberg J. J. 77250
Klingholz R. 79604
Klingner H. J. 79669
Kljacko A. V. 78113
Kloetzl M. C. 77620
Knapp O. 78410
Knappwost A. 76548
Knayer M. 77968
Knight H. B. 78590 II
Knipper A. 76215
Knobloch W. 77678
Knöchel H. 78699
Knor Z. 76846
Knorr F. 79278, 79393, 79499
Knowles J. H. 78144 II
Knowles J. W. 76211
Kobatake Y. 78806
Kobayashi M. 77281
Koch A. 78786 II
Koch C. 78765 II
Koch F. 79633 II
Koch K. 78805 II
Kocher F. 80003 II
Kochi J. K. 77471, 77472
Kocikowski P. 79192
Kocór M. 77532
Koehler J. S. 76465
Koga A. 77127
Kohan M. J. 80068
Kohlhase H. 79694
Kohn R. 79237
Kohnová Z. 79235, 79237
Kohrt H. U. 79048 II
Kolzumí E. 76676
Kolzumí N. 76542, 80103
Kojima K. 79552
Kojima M. 77327
Kokkoros P. A. 76423
Kolka A. J. 78654 II
Kölling G. 78638 II
Kolodzie P. A. 77907
Kolszyner L. 77971
Kommandeur J. 76536
Komori S. 79171, 79198
Kon H. 76359
Kondo J. 76455
Konečný C. 77180
König K. H. 76598
König W. 79465
Königstein F. J. 77676
Konoki K. 77947
Koopman D. E. 76669
Kooy L. 79179
Köpke V. 79983
Koppe V. 77615
Körbl J. 77218
Korbonits D. 77831
Korger G. 78757 II
Korinek G. J. 76536
Korkisch J. 77267
Körös E. 77193
Korte F. 77877
Korvall T. 79448
Koryta J. 76830
Kosaka J. 77084
Kösler I. 80112
Koswig H. D. 76512
Kotáček Z. 80015
Kotlicka R. 78498
Kotrlá-Hapalova 79276
Kottler A. 78777 II
Kouřim V. 77180
Koutecky J. 76830
Kouvo O. 76988
Kovač I. 80031
Kovář J. 77460
Kowalski J. 78977—78979
Kraft W. M. 79655
Kramer B. 79990 II
Kramrisch B. 79973
Krässig H. 80052
Krause A. 76740, 76743, 76744
Krause W. 79000
Krebs K. 77958 II
Kreidb E. L. 76638
Krelling A. 78362
Krejci E. 76834
Kreling M. E. 77682
Kressman T. R. E. 77936
Kreyling R. L. 79908
Krigbaum W. R. 80034
Krips A. 76805
Krisher L. C. 76355
Krishnamurthy B. S. 78837
Kristensen J. 79025
Kritzler H. 77527
Kroh J. 76702
Kronacher H. 79051 II
Krönert H. 79528
Krówczyński L. 78680
Krtil J. 77180
Krug H. 78987
Krupicka J. 77364
Kublik Z. 76831, 77197
Kubo M. 76385, 76386
Kuge T. 80103
Kühn K. 78785 II, 78797 II
Kuhn R. 77779, 77787
Kuhns R. K. 79795 II
Kuksis A. 77246
Kulčický I. 77168
Kulhánek M. 80015
Kulkarni K. D. 77585
Kulp J. L. 76987
Kumada R. 79905
Kumanotani J. 77497, 79654
Kumar S. 78417
Kumata K. 79171
Kumler W. D. 76380
Kundiger D. G. 78894 II
Kunieda A. 78509
Kunin R. 79212 II
Kunori M. 77658
Kunsch H. 78766 II
Kunst E. D. 77362
Kunte N. S. 77170
Kuntscher H. 79414
Küntzel A. 80017
Kunze W. 78638 II
Kupka F. 76882
Kupryszewski G. 77856
Kuraš M. 77284
Kurita K. 79169
Kuroda H. 76445
Kurth H. 79836 II
Kůsik R. 77088
Kusznierewicz N. R. 78993
Kůta J. 76834
Kusinen T. 77801
Kuwada T. 77497
Kuwata T. 79654
Kvarda F. 78416
Kveder S. 78738
Kyi Zu-yoong 77597, 77598
Kysil B. 77218
L
Lack R. E. 76341
Lacroix R. 76364
Lacroix Y. 77143
Lademann E. 77295
Laffitte P. 77011
La Flamme P. M. 77500
Lagasse A. 76214
Lagoni H. 79405
Lahiri A. K. 78035
Lahiri D. 78425
Ladler K. J. 76273, 76620
Laiho S. 78189
Laity R. W. 76798
Lal G. 79392
Lamb F. 77640
Lamble A. J. 78959 II
Lamparter E. 79989 II
Lampe F. W. 76266
Lancy L. E. 77346
Landberge M. J. 79901
Lander J. G. 79907
Landesman A. 76368
Landmark P. 79888
Landsberg G. S. 76309
Lane R. N. 76809
Lane T. J. 76328
Lang R. 79975
Langbein W. 79623 II
Lansford L. M. 77452
Lanza V. L. 80104
Lanzavecchi G. 79533
Lapidot A. 77475
Lapluye G. 76819
Larach S. 78300 II
Larach S. 76500, 76539
La Rock R. I. 76611
Larson R. I. 79682
Lascombe J. 76319
Laskowski D. E. 77373
Lasserre 80010
Laszkiewicz A. 77051
Lattre G. 78319
Lauterbach G. E. 77786
Lavalleye M. 78887
Lavit D. 77608
Lavollay J. 77792
Lawendel J. S. 76296
Lawrence T. R. 76272
Lawson D. W. 77191
Lawton G. W. 78127
Lax M. 76461
Layton E. T. 79247
Lazarev V. P. 76838
Lazowski Z. 79841 II
Lazzarini E. 76602
Leach R. 76495
Leake N. H. 78759 II
Leaman W. K. 78628 II, 79139 II
Le Brasseur R. J. 79149
Lebreton P. 79274
Le Bris M. T. 78665
Leclercq M. 77370
Lederer E. 77783
Lederer M. 77167
Lee D. 76931
Lee T. G. 76716
Leech F. B. 79400
Le Fèvre C. G. 76389
Le Fèvre R. J. W. 76382, 76389
Legg G. W. 79858
Legowski S. 76243
Lehmann W. 79999 II
Lehongre G. 77792
Leiba H. 78681
Leibnitz E. 78097
Leibovic K. N. 77932
Leicknam J. P. 76319
Leifer A. 76259, 76348
Leinonen E. 78747
Lemańczyk K. 77998
Leming J. A. 79882
Lengyel B. 78412
Lennon W. 79207
Leo R. 77217
Leon S. I. 79349
Leonte E. 79186
Lepex R. E. 79295
Lesshafft C. T. 78721
Lesslie T. E. 78659 II
Le Suer W. M. 78615 II
Leuser W. 79673
Leva M. 77899
Levas E. 77513
Levas M. 77513
Lever A. E. 79764
Levine R. 77686
Levy G. A. 77767
Levy A. 76693
Levy M. 78426
Lévy R. 78046
Lewandowski S. 79814
Lewin H. 79599
Lewin M. 79847
Lewin S. 77450
Lewis C. D. 77148
Lewis D. W. 79613
Lewis J. A. 76916, 78219
Lewis W. B. 78216
Liberek B. 77856
Lichtenwalter G. D. 77713
Lide D. K. 76395
Li De Ep 79042 K
Lidiard A. B. 76485
Lidman-Safwat S. 79885
Liehr A. D. 76244
Lien A. P. 78626 II
Ligett W. B. 78654 II, 78912 II
Liggett F. S. 79124
Lightfoot E. N. 76885
Lillier W. 77393
Lillyquist M. R. 78576 II
Lincoln L. L. 78658 II
Lindberg B. 79866
Lindgren C. R. 80068
Lindemann E. 79173
Linden G. 78885
Lindgren C. 79082
Lindley H. 79933
Lindner E. 77978
Lindner F. 78785 II, 78797 II
Lingelbach R. 76546
Linowski Z. 78142
Linstead R. P. 77881
Linz A. 76507
Lippert E. 76388
Lippincott E. R. 76259, 76348
Lippmann H. 76588
Lisowski Z. 78731
List K. H. 78069
Litvan F. 78782 II
Llaguno C. 79263
Lobdell A. J. 78655 II
Lochmann E. H. 79480
Locke D. M. 77819
Loeschcke H. H. 77436
Loew G. 79170
Lohman F. H. 77365
Lohmann A. J. 77395
Loh Shuen-hsing 77572
Loison R. 79043 K
Lomer T. K. 76429
Lonberger S. T. 77979
Loncin M. 79165
Long G. 76560
Long J. F. 79063
Long R. 76164
Long R. F. 77842
Loose G. 78018
López Quiros J. A. 76709, 76710
Lorenz F. 78436
Lorand E. J. 78635 II
Lord M. P. 77403
Lorenzen G. 79020
Lorking K. F. 78324
Lorton W. E. 79586
Loserth R. 79234
Lotgering F. K. 76555
Louvett J. 78867
Love R. F. 77646
Loveless F. C. 77796
Lovering T. S. 77101
Low F. J. 76371
Lowenstein J. G. 77940
Lower E. S. 79187
Lozac'h N. 77647
Lozé C. 76344
Lucas F. 79011
Lucas K. 79142 II
Ludewig H. 80005 II
Ludorff W. 79487
Ludovici R. 79976
Ludwiczak R. S. 77872
Luft G. 78064
Luke C. J. 77264
Luke P. J. 76509
Lukes R. 77460
Lukes R. M. 78778 II
Lundgren H. P. 78599 II
Lunn B. 78008
Lutz H. 79529
Luxembourg A. 80001 II
Lynch E. D. 78424

- M**
- Maass O. 76791
 McAllister R. A. 76678
 McAteer J. H. 78621 II
 McBee E. T. 78618 II
 McCallum G. J. 76213
 McCamy C. S. 76716
 McCarthy J. A. 78139
 McCarthy J. L. 79876
 McCartney D. E. 77952 II
 McCarty L. V. 76416
 McCaulay D. A. 78626 II
 McClintock M. 79430
 McCloskey P. 77866
 McCoy G. 78630 II
 McCoy W. J. 78529
 McCready R. M. 77772
 McCrone W. C. 77373
 MacDermott C. P. 79913
 MacDougall F. A. 78059
 McDowell M. R. C. 76684
 McElroy F. 78828
 McEwen W. E. 77498
 Macey A. 79269
 McFadden W. H. 76867
 McGill C. R. 79746
 MacGiolla Riogh S. P. 77639
 McGlashan M. L. 76618
 McGlotten J. 76835
 McGonagill F. E. 79060
 McGrath H. G. 78573 II
 McHale D. 77843, 77844
 Machida K. 77654
 McKay A. F. 77544, 77682
 McKay H. A. C. 76673
 MacKenzie D. R. 76211
 McKetta J. J. 76575
 McKnight W. H. 79674
 Mackor E. L. 76288
 Mackowsky M. T. 78970
 McLaughlin R. J. W. 77081
 MacLean D. B. 77838
 MacMahon G. J. 77639
 Macmurray H. D. 77935
 McOmie J. F. W. 77274
 Macovel V. 77625
 MacPherson R. B. R. 77885
 MacQueen K. F. 79311
 McQuitty J. B. 76809
 Macrae J. 79680
 MacRae T. P. 79927
 McReynolds A. W. 76490
 McWilliams L. J. G. 78833
 Madan B. K. 76591
 Madonia P. 77599
 Maeda R. 77697
 Maeda Y. 79747
 Maeno S. 79915
 Maeser M. 80022
 Maezawa M. 77689
 Maffil G. 77704
 Magdolen T. 78822
 Magee R. J. 77172, 77195
 Magerlein B. J. 77813
 Magnasco V. 80035
 Mahadevan A. P. 79182
 Mahesh V. B. 77873
 Maillard A. 76946 K
- Majumdar A. K. 77163, 77286, 77289
 Maki S. 77096
 Makin M. J. 76469
 Makishima S. 76884
 Maklelt S. 78698
 Malan H. P. 76170
 Malkus Z. 79303
 Mallent Sánchez D. 77511
 Mallett M. W. 77316
 Mallmann W. L. 79429
 Malm B. 79455
 Maltha P. 79661
 Mamalis P. 77843, 77844
 Mamoria C. B. 77886
 Mamuzić R. I. 78071
 Manabe Y. 78443
 Măndărescu L. 77624
 Mann C. K. 77259
 Mann D. E. 76395
 Mannari I. 76241
 Manoušek O. 79476
 Manring F. R. 76955
 Mantegani A. 77683
 Manterfield D. 77394
 Mapes J. E. 76493
 Marcinkiewicz S. 77843, 77844
 Marcus F. K. 79513 II
 Marder H. L. 79895
 Margival F. 78571
 Marisic M. M. 78235 II
 Mark V. 78897 II
 Markham E. 77880
 Markowitz M. M. 76176
 Marmo V. 77059
 Maros L. 77366
 Mars J. 77143
 Marsh C. A. 77767
 Marshall K. H. J. C. 77455
 Marshall T. 78019
 Marszak I. 77849
 Martens G. 76697
 Marth E. H. 79417
 Martin A. 79443
 Martin C. B. 79686
 Martin C. S. 78700
 Martin E. L. 79640 II
 Martin F. 77374, 77448
 Martin G. 80093
 Martin R. E. 77508
 Martin R. L. 76391
 Martin Brinkmann K. G. 79519
 Marty C. 76220
 Maruszewska-Wieczorowska E. 77747
 Maruta S. 79899
 Marvin K. T. 77452
 Marx M. 77848
 Mašin A. 76421
 Maslen H. S. 76168
 Mason B. J. 76640
 Mason E. A. 76569
 Mason S. F. 76342
 Mastin T. W. 78615 II
 Matejec R. 76285
 Matelski R. P. 77220
 Mather J. 77746
 Mathieu H. 78496
 Matić V. 78545
 Matlin N. A. 80002 II
- Matsen F. A. 76236, 76247
 Matsumoto S. 78846
 Matsumoto T. 79251
 Matsumoto U. 77177
 Matsunaga Y. 78309
 Mattikow M. 79212 II
 Mattson R. W. 78900 II
 Matyáš M. 76467
 Matyska B. 80112
 Matzke J. R. 77369
 Maurer K. J. 79388
 Mavrodineanu R. 77325
 May J. 76787
 Mayer J. E. 76579
 Mayer M. 78987, 78988
 Mayo P. 77806
 Mays J. M. 77389
 Mazo R. M. 76579
 Mears F. W. 78382
 Mecco J. M. 79998 II
 Medina Castro J. 79189
 Meeks J. W. 79214 II
 Meenakshisundaram D. 78881
 Meeron E. 76608
 Mehrotra R. C. 77184
 Meinhofer J. 77860
 Meier H. 80124
 Mejer S. 77532
 Meldrum K. 79970
 Mellors G. W. 76802
 Meloche V. W. 76326
 Melville H. W. 76691
 Melzer A. 78121
 Mendel H. H. 76148
 Méndez R. M. 77829
 Meneret G. 79270
 Menger J. W. 79408
 Mentzer C. 77636, 77808
 Mercurio A. 80090
 Meredith W. O. S. 79266
 Merewood D. W. 78201
 Merker R. L. 78610 II, 78611 II
 Merten D. 79405
 Meschter E. 78481
 Mesmer E. T. 78832
 Messer A. S. 79974
 Metz H. 79655
 Metzger H. 78779 II
 Meuwesen A. 76920
 Meyer E. V. 78543
 Meyer P. 76220
 Meyer R. 77641
 Meyerhoff G. 80041
 Michalski J. 77747
 Micheel F. 77354
 Michelet R. 77566
 Michelotti J. E. 78451
 Michels J. G. 78767 II
 Michelson A. M. 77861
 Michler E. 78060
 Middleton W. J. 78597 II
 Mielke K. H. 79634 II
 Mies F. 76826
 Mietkiewicz A. M. 79794 II
 Mihail N. 78551
 Mihalik B. 79934
 Miholić S. 77128
 Milas N. A. 77846
 Milbourne S. M. 79027
- Miller J. 79945
 Miles D. H. 77722
 Milev N. E. 78056
 Milics M. 76197
 Miller A. J. 78232 II
 Miller C. E. 77743
 Miller P. 78871
 Miller R. 77375
 Milles K. 78297 II
 Milletti M. 77836
 Mills I. M. 76254, 76307, 76308
 Milne T. A. 76628
 Milner O. I. 77312
 Minami S. 77392
 Minář S. 78430
 Mincef G. 78710
 Miner R. S. 77582
 Mint D. M. 79042 K
 Minter I. 79817
 Minzāraru L. 77047
 Miranda L. 78700
 Mirnik K. 77128
 Misra R. 76890
 Mitchell G. R. 79790 II
 Mitchell J. W. 76559
 Mitchell L. C. 77308
 Mitchner H. 78697
 Mitra G. B. 76440
 Mitsuishi A. 77392
 Mitsunashi T. 77096
 Mitton R. G. 80013, 80018
 Miyake S. 76410
 Miyake T. 78743
 Miyamoto H. 76676
 Miyashiro A. 77060
 Miyazawa T. 76328
 Mizushima S. 76328
 Mizushima W. 76261
 Mina F. A. 78936
 Mletzko A. 77641
 Möbius K. 78813, 79194
 Modric D. 76863
 Moggio W. A. 78106
 Mohammed Shafiq 77806
 Mohler J. B. 78318, 78337
 Mohr E. 79445
 Mohr W. 79445, 79447
 Moldovan V. 78493
 Molera M. J. 76709, 76710
 Molho D. 77636
 Molines J. 79679
 Möller P. 79631 II
 Mollin J. 77284
 Molnár L. G. 77368
 Moncrieff R. W. 78185
 Mondin C. 77909
 Mondon A. 77797
 Monzani A. 79502
 Mood E. W. 78115
 Moore C. G. 79124
 Moore D. G. 78454
 Moore H. R. 77389
 Moore R. T. 76612
 Moore W. R. 79865
 Mora F. M. 79135 II
 Morcillo J. 76304
 Morette M. 77125
 Moretti G. 79525
 Morgner J. 79678
- Mori K. 79857
 Mori T. 78500
 Morimoto M. 79905
 Morin R. D. 77555
 Morino Y. 76394
 Morita Y. 79083
 Moriyama M. 76784
 Morlin Z. 76449
 Moroney T. S. 79789 II
 Morrison A. L. 77842
 Morrison A. R. 78467 II
 Morrison S. J. 78438
 Morriss F. V. 79113
 Morriss H. A. 78458
 Mortimer P. I. 77828
 Mosetti F. 76969
 Mosley M. A. 77544
 Mostafa Kamal Ahmed 78844
 Motojima K. 77096
 Motojima K. 77253
 Mott N. F. 76531
 Mottet A. 79883
 Moum J. 78074
 Mousseron M. 77558, 77606, 77607
 Moyle C. L. 79923 II
 Mrowec S. 76533
 Mückter H. 78793 II
 Mukherjee A. R. 76641
 Mukherjee S. 77782, 77788
 Mulken R. R. 78217
 Müller A. 79565
 Müller A. 78890 II
 Müller E. 79642 II
 Müller E. W. 77408
 Muller G. 78780 II
 Muller K. 78315
 Muller M. E. 77888
 Müller R. 77725
 Muller S. A. 77848
 Mulligan J. F. 76223
 Munakata M. 79616
 Munger S. H. 78660 II
 Munk P. 77562
 Munn B. L. 78833 II
 Münstermann G. 77954 II
 Münz T. 79283
 Murakami K. 80090
 Murakoshi I. 77651
 Murata K. 77568
 Murawski H. 79364
 Murphy C. B. 76644, 80096
 Murphy J. 77310
 Murray A. 77091
 Murray F. E. 79859
 Musa R. S. 77415
 Mussa C. 80045
 Muszyński E. 78714
 Muxfeldt H. 77615
 Myers C. B. 79907
 Myers W. R. 76392
 Myrbäck K. 76155
 Myszkowski T. 79841 II
- N**
- Nadjakov G. 76530
 Nadziakiewicz J. 78992
 Nagar B. R. 77906
 Nagasaka T. 78452

- Nagasawa S. 77126
Nagase Y. 77177, 78737
Nagels P. 76891, 76892
Nagumo S. 77262, 77285
Nagy L. 79773
Nagy Z. 77155
Nak N. N. 77671
Nair G. V. 77839
Naito N. 79254
Najer H. 77578
Nakajima K. 76417
Nakajima Y. 78288
Nakamae Y. 79754
Nakamoto K. 76249
Nakamura T. 78323
Nakano T. 77832
Nakashio S. 77564
Nandi K. N. 77541
Nansen E. C. 79947
Napoly C. 78963
Narayanan T. R. 78881
Nardelli M. 76437
Nardini C. H. 79588
Narita K. 77300
Nathan A. H. 78789 II
Nathan O. 76217
Natta G. 80064
Natrass E. F. 80013
Naunton W. J. S. 79738
Navarro Ramos A. 78272
Nayudamma E. 80027
Nayudamma Y. 80030
Neb K. E. 79487
Negelein E. 77298
Nehring O. 79546
Neighbours J. R. 76471
Nelkin M. 76490
Nelson D. A. 78575 II
Nelson G. H. 79882
Nelson H. W. 79035
Nelson K. E. 79282
Nelson W. T. 78653 II
Némec D. 76975
Némec L. 76829
Nemoto K. 76753
Nenquin G. 76695
Nesbitt J. M. 79424
Nesemann G. 78757 II
Neuh F. 76701
Nethaway D. R. 76589
Nethercut P. E. 79897
Neubauer E. T. 77916
Neuberg C. 77100
Neubaus A. 78385
Neukom H. 76879
Neumann G. 78929
Neumann J. 77792
Neuwirth H. 79979
Néve B. 79334
Néve R. A. 79275
Nevenzel J. C. 78231 II
Neville R. G. 77540
Newcum K. M. 77955 II
Newell G. F. 76491
Newitt E. J. 76712
Newkirk A. E. 76416
Newton A. S. 76771
Newton B. E. 79062
Nguyen Dinh-Nguyen 76825
Nickless G. 77274
Nicolaisen N. 79365, 79366
Niederhauser J. P. 79968
Niederhauser W. D. 78802 II, 79223 II
Nielsen E. C. 78543
Nielsen J. T. 77673
Niesen H. 79696
Niewiadomski T. 79004
Nijland M. M. M. 77329
Nikuni Z. 80067
Nilssen B. 79983
Nishimura M. 79754
Nishioka A. 80092
Nissel F. R. 79543
Nitsche G. 78888
Nitzsche S. 78627 II
Nixon A. C. 76768
Noake H. 76445
Noble R. L. 77815
Nogare S. D. 76864, 77148
Nolan E. A. 78910 II
Noller G. W. 77404
Nonogaki S. 76884
Nord F. F. 77645
Nord H. 78001
Nordburg W. S. 79071
Norman G. R. 78615 II
Norman N. 80065
Norman R. H. 79770
Normant H. 78924
Norton C. L. 78258 II
Novak A. 79877
Novák J. 77339
Novák J. 77633
Novák L. 77579
Novak V. 77221
Novella Moreno J. 79068
Nowacki J. 78125
Nowiński M. 78705
Noyce D. S. 76700
Noyes R. M. 76704
Nuffel A. 79204
Nüssel H. 79097
Nüsslein J. 79807, 79994 II
Nutton A. J. 77144
Nyilas J. 76925, 76926
O
Oberton A. C. E. 78124
O'Callaghan J. R. 79325
Ochloi E. 77669
O'Cléirigh S. 77639
O'Connor A. 80091
Oehme F. 77449
Oel H. J. 76477
Oetjen R. A. 77392
Oey T. S. 76669
Offhaus K. 78786 II
Ogata S. 77550
Ogata Y. 79754
Ogawa M. 79200
Ogle J. R. 77602
Ohmae T. 77900
Ohno M. 77519
Ohrn O. E. 80054
Ohtani M. 76652
Ohtani N. 76816
Oishi S. 77311
Oizumi K. 77850
Okada S. 78313
Okamoto S. 78369
Okamura I. 79823
Okamura T. 78288
Okawa T. 79867
Okaya Y. 76411
Okazaki M. 77605
O'Konski C. T. 80061
Okubo M. 79887
Okubo T. 78846
Okumura T. 77818
Oláh K. 76865
Olette M. 79539
Olomucki M. 77520, 77849
Olson G. E. 78511, 78521
Olson K. R. 79178
Olsson K. 77649
Omae T. 77564
Ondráček J. 80012
Ondráček M. 78416
O'Neal C. 76714
O'Neill W. J. 78823
Ono S. 80103
Ono Y. 79857
Oota M. 77668
Opfell J. B. 77893
Ördögh M. 76694
O'Reilly H. J. 78870
Orgel L. E. 76458
Orlowski R. 78052
Orr A. R. 79080
Orth H. 78770 II
Orthner L. 79623 II
Ortmann H. 77517
Orville-Thomas W. J. 76337
Orzel M. 80006 II
Osberg G. L. 77903
Osborn E. F. 76665
Osteroth D. 79875
Østby J. B. 78038
Ostertag A. 79317
O'Sullivan W. 76552
Osumi Y. 79845
Otani T. 77857
Oth J. F. M. 80076
Ott H. 77529, 78758 II, 78771 II, 78773 II
Otto G. 78234 II
Ötvös L. 77780
Owaki M. 80092
Owen Tsung-yao 77572
Oyama Y. 77818
Ozawa T. 77320
P
Pácal Z. 77120
Pačes T. 77039
Padgett F. L. 78892 II
Pajala K. K. 79446
Pajaro G. 77759
Palen V. W. 79732
Pallaud R. 77643
Palluy E. 79359
Palm J. A. 80096
Palmer J. F. 79662
Pande C. S. 76674
Panicker A. R. 77356
Panikkar S. K. 76811
Pankhust K. G. A. 80018
Pankoff G. 79677
Pannetier G. 76274
Pan Pei-chuan 77572
Pănuș A. 79302
Papa-Blanco F. F. 79092
Papafil E. 77625
Papafil M. 77625
Papee D. 76850
Papée H. M. 76620
Pappalardo G. 77631
Papucci R. A. 77250
Papworth D. S. 78821
Paquot C. 78607 II
Parducci M. 79602
Parisot A. 80123
Parker F. G. 79971
Parks L. M. 78697
Parlin R. B. 76685
Parpallion M. 77206
Parrish M. 77444
Parseghian H. B. 77692
Parsons A. E. 76337, 77537
Pascal P. 76946 K
Pașcaru E. 78746
Paszkowski M. 77492 K
Patat F. 76856, 80050, 80057
Petrovský V. 77256
Pattison J. R. 77425
Patton S. 79420
Pauling L. 76186
Pausacker K. H. 76689
Pauson P. L. 77758
Pavlik F. J. 79078
Pawlikowski S. 78203
Payne G. B. 78588 II, 78898 II
Pearce M. L. 76792
Pearson N. 76345
Pearson W. B. 76519, 76527
Pechukas A. 79714 II
Pęczak J. 78819
Pedrali C. 77683
Peers C. H. 78311 II
Pekkarinen L. 76705
Pektor V. 80012
Pelletier S. W. 77819
Peltonen R. J. 79297
Penther C. J. 77404
Pentzer W. T. 79370
Pepinsky R. 76411, 76439
Percival E. 77770
Perei Coutinho L. 77103
Pereira da Silva Porto S. 76346
Perey F. G. J. 76563
Peris Pedro R. 77511
Perkampus H. H. 76731
Perlick R. 77986
Perlin A. S. 77769
Permingeat F. 76980
Pernoux E. 76450
Perron R. 78607 II
Persch W. 78762 II
Person W. B. 76308
Peter F. 79934
Peters R. M. 79215 II
Peters W. 79017
Petersen S. 78750 II, 78763 II
Peterson W. S. 77903
Petreanu F. 78766
Petri S. I. 77544
Petrović J. 78477
Petrů F. 76200
Pettersen R. C. 77620
Petty C. 76688
Petzold A. 78447, 78448
Peureux M. P. 80011
Pfadler T. 78535
Pfaniz H. 78754 II
Pfeifer S. 78695
Pfeil E. 77160
Piennig H. W. 76575
Phair J. J. 78193
Philbin E. M. 77639
Phillips S. A. 77967
Phillips B. 78583 II, 78589 II
Phillips C. E. 78015, 78031
Phillips D. D. 77619
Phillips J. N. 76841
Phillips J. R. 79103
Phillips M. A. 77541
Phillips T. R. 76718
Piccardi G. 77196
Piddoux G. 79246
Pienaar N. P. 78320
Pierce L. 78596 II
Pietsch H. 76760
Pilar Villagrán M. 79167
Pilcher J. M. 79035
Pilegaard Hansen J. 79439
Pilz W. 77379
Pirkil J. 77603, 77690
Pischinger A. 78808 II
Piscopo E. 77637
Pistorius C. A. 76498
Pitcher W. S. 77027
Pitman E. P. 78073
Pitré D. 77862
Pitsch W. 76447
Pitt B. M. 78232 II
Pitt D. A. 76585
Place M. A. 70040
Plank R. 77931
Plankenhorst E. 79996 II
Plaskett J. S. 76463
Pledger H. 78894 II
Plešek J. 77562
Plešková A. 78183
Plesset M. S. 76872
Plet-Beaupré M. 79064
Plette H. H. 79949
Plieninger H. 77491, 77566
Pliml J. 77835
Pliška V. 77305
Plötz E. 78657 II
Podder S. 76898
Podlewska A. 78679
Podravska K. 80031
Podstatá J. 77596
Pohl F. A. 77447
Poirier B. 80024
Polák S. 77048
Polański A. 76954
Poldervaart A. 76976
Poletti J. 79808
Pollard A. 77964
Pollard F. H. 77274
Pollock J. R. A. 79276

- Polonsky J. 77783
Polovrăneanu I. 77623
Polzella L. 79456
Poma Treccani C. 79372
Poncellet E. F. 78413
Pontinen A. J. 77987
Ponting J. D. 79394
Popa E. 79289
Popa I. 78681
Popescu C. 78503
Popescu E. G. 78322
Popescu T. 79122
Popiel Z. 79444
Pople J. A. 76375
Popoff A. 79677
Popp F. D. 77498
Popp L. 78130
Porayski T. 79752
Pore J. 80024
Porges R. 78122
Porter G. 76278
Posgay E. 77371
Postelnicu D. 79881
Poszwinski P. 76744
Potoceanu I. 78995
Potter R. F. 76460
Potter R. J. 76496
Potts J. M. 78289
Poulenc P. 76947 K
Poulet H. 76301
Pounder E. R. 76563
Powell R. A. 77247
Powers M. L. 78199
Pozza G. 79937
Prah K. 78197
Prajer L. 77611
Prajs T. 78140
Prakash S. 76933
Prashnowsky A. A. 77077
Prati G. 80053
Prawitz J. 76592
Predel B. 76647
Premaswarup D. 76275
Presting W. 79701
Preuss H. 76242
Pribil R. 77218
Price W. C. 77391
Priesing C. P. 77846
Prior J. E. 78003
Pritchard F. W. 77446
Privinsky F. 79645 II
Proell W. A. 78605 II
Proks I. 77424
Prosperi D. 77337
Protiva M. 77579, 77702, 77835
Pryce M. H. L. 76251
Przybylowicz E. P. 77318
Przybylski Z. 77331
Puddington I. E. 80044
Pulsals J. 77357
Pul B. I. C. F. van 79737
Pusey B. B. 79595
Putt J. W. 79227 II
Pyne J. R. 79770
Pyriki C. 79497
- Quagliano J. V. 76328
Quarterman K. D. 78829
Quattrone C. 78338
Quin L. D. 77367
- Quintou H. 77647
Quitt P. 77867
- R**
- Raabe G. 76911
Raaz F. 76565
Rabassa Ballaró R. 78713
Rada I. T. 79327
Rädeker W. 78051
Radell J. 77720
Raillere R. 78945 II
Rajabather K. 80014
Rajam S. 79319
Rama Char T. L. 76811, 78328
Ramassarma T. 76327
Ramawamy D. 80027
Ramberg H. 77017
Ramette R. W. 77313
Ramirez Muñoz J. 77323
Rammier E. 78975, 78987
Rampolla R. W. 76585
Ramsden H. E. 79799 II
Ramsey J. B. 76486
Ranganathan S. 80030
Ranjon A. 77681
Rank D. H. 76321
Rao B. P. 76382
Rao R. V. 76287
Rao V. V. 79001
Raphael L. 79195
Rappoldt M. P. 77811
Raraty L. E. 76837
Rasmuson A. 79033
Rastogi R. P. 76618
Rathlev J. 76439
Rayway J. 79031
Raupach F. 79206
Rausch M. D. 80115
Rautenstrauch S. 77492 K
Ravald L. A. 79006
Rawlins W. A. 78834
Rawson D. H. 79935
Raychaudhuri A. 77691
Read B. E. 80087
Read R. R. 79208
Rearick D. A. 77167
Reckhard H. 77732
Reding F. P. 76322
Redlich O. 76151
Reed H. B. 76809
Reed R. J. 78468 II
Reeder C. E. 77472, 77473
Rees R. W. 80117
Reese J. E. 78635 II
Reetz T. 78616 II
Reeves L. W. 76372
Regis J. 79211 II
Reibenbach A. 79847
Reich G. 80029
Reich H. A. 78316
Reichelt J. 78741
Reichenbach G. S. 78165
Reicheneder F. 78770 II
Reichert B. 77627
Reichert T. M. 77927
Reilley C. N. 77191
Reimer L. 76446
Reinart A. 79424
Reinhart J. H. 77439
- Reiser M. 78765 II, 78805 II
Reith H. 77360
Rembarz G. 77680
Remport-Horvath Z. 77193
Renaud R. 78934
Renckhoff G. 79710 II
Rennie J. 77896
Rentschler H. 79294
Rentzeperis P. J. 76423
Renz J. 77703
Repiš J. 77938
Reppert R. L. 78293 II, 78295 II
Resen L. 79077
Rexach M. de Lizarduy M. L. 77323
Reynolds D. D. 78642 II
Reynolds J. F. 79896
Reynolds R. J. 79742
Reynolds W. L. 76936
Riahi F. 79230 II
Ribas I. 77829
Ricci R. A. 76212
Ricciardi L. G. 79229 II
Rice L. F. 79069
Richards D. H. 77343
Richardson A. E. 76773
Richardson R. D. 77757
Richardt H. 79625 II
Richartz W. 78385
Richter J. 78370
Richtering H. 76336
Riddick J. A. 79190
Ridley W. H. 77990
Rieche A. 77512
Riecke W. D. 77406
Ried W. 77609, 77676
Riedl R. 79019
Riedle R. 78627 II
Riemenschneider A. 79592
Riener E. F. 78893 II
Riess K. 76157
Riessau F. G. 78520
Rietema K. 77942
Riggs N. V. 76686
Rigterink M. D. 78368
Riley J. P. 77236, 77310
Rinck E. 76946 K
Ringwood A. E. 76637
Rintelen K. 77678
Rio G. 77681
Ritchie P. F. 78643 II
Ritland H. N. 78414
Ritscher T. A. 77432
Ritter D. M. 77707
Ritter F. 78087 K
Ritter L. 78766 II
Ritter P. 79399
Ritz W. 78192
Riviere-Larramona H. 77695
Roald B. 78027
Robb J. C. 76691
Roberts D. F. 78029
Roberts G. T. 79655
Roberts J. B. 77870
Roberts N. W. 78251
Roberts R. 77890
Roberts R. M. 77474
Robertson J. M. 78409
- Robertson W. G. P. 80122
Robins D. A. 76544
Robinson D. B. 77902
Robinson J. 78832
Robinton E. D. 78115
Robison S. B. 79803 II
Rocchini A. G. 78025
Rochester R. M. 79997
Rochow E. G. 76256, 77721
Rodis F. 78292 II
Rodman C. J. 78471 II
Rodrigues Branco J. J. 77042
Rodriguez A. M. 78734
Rodriguez de la Peña M. 77293
Rodrique G. P. 76557
Roeser W. F. 77979
Rogan J. B. 77470
Rogers F. K. 77885
Rogers L. B. 77318
Rogers S. M. 79942
Roha M. E. 78585 II
Röhrig E. 78872, 78873, 78876, 78880
Rohwer E. F. C. H. 76168
Rokita W. 79279
Rollwagen W. 77157
Romain P. 76271
Romijn H. M. 78735
Ronda Beltran J. 78745
Rondholz F. 78811 II
Roney E. 78869
Ronzone I. 80108
Roos A. 76459, 78269
Root L. L. 78404
Roothaan C. C. J. 76235
Ros A. 79866
Rosa J. 78531
Rosahl D. 79629 II
Roschier R. H. 79872
Rose A. 76194
Rose W. G. 78599 II
Rosen P. 76224
Rosen P. 77350
Rosenbaum R. 79909
Rosenbluth M. 76490
Rosengren L. 79193
Rosenqvist I. T. 78074
Rosenthal B. L. 78139
Rosinski S. 79004
Rosival L. 78177
Rosman H. 76704
Ross J. 76843, 76844
Rossi C. 80035
Roth E. 76323
Roth R. 80041
Rothman L. 77582
Rothstein R. 77679
Rottig W. 79146 II
Rouaix S. 77046
Rourke F. M. 77418
Rousselle G. 79593
Roux D. G. 77875, 80025
Rovere A. 77453
Rovesti P. 78704
Rowse D. J. 78111
Roy M. M. 78974
Roy R. R. 76214
Royer R. 77566
Rozenberg S. 79800 II
- Rubin L. C. 78573 II
Ruch E. 76252
Rudin A. D. 79280
Rudloff E. 77506
Rudner B. 78656 II
Ruesch L. 77703
Ruffe A. 79376
Ruggli E. 79683
Ruhland E. 78190
Rummel R. 79052 II
Rumpf H. 77948
Rumpf P. 76783, 77577, 77303, 78820
Ruschig H. 78757 II
Rusek Z. 79360
Rushmore F. M. 78876
Russo F. X. 78916 II
Russo G. 78845
Rutgers A. J. 76891, 76892
Ruthardt K. 77157
Rutkowski A. 79321
Rutkowski J. 79856
Rutledge R. L. 76583
Ryan R. F. 79896
Rychly J. 79014
Rydborg J. 76592, 76601
Ryde H. 76218
Ryter C. 76365
Rzędowski W. 79285
- S**
- Sabelström S. 78016
Sabnis S. S. 77585
Sabo E. F. 77814
Saddington K. 78227
Sado A. 76261
Saegebarth K. A. 77482
Saeki H. 77202
Safranski L. W. 77148
Sage B. H. 77893
Saha N. N. 77868
Sahli M. 77823
Sahyun M. 78913 II, 78914 II
Saint-Michel A. de 79270
Saito K. 79040
Saito M. 77209
Saito Y. 76549
Sakaguchi M. 76742
Sakai K. 76283
Sakai T. 77588, 77589
Sakajiri S. 80075
Sakakibara S. 79198
Sakamoto S. 79563
Sakamoto Y. 76452
Sakata S. 76445
Sakurada I. 76870, 76871, 76899
Sakuragi T. 77662
Sakurai Y. 79362, 79363
Saksena S. S. 77839
Salac V. 79276
Salkovits E. 77401
Sallé R. 77607
Salmon J. E. 76928
Salo T. 79297
Salzberg H. W. 76826
Sanada Y. 78971
Sanbongi K. 76652
Sanborn C. B. 78332
Sánchez Lozano V. 77511
- Sancho J. J.
Sandell E.
Sandler Y.
Sandru-Cost
Sandulescu
Sano H. 77
Sano M. 77
Sanshuck D.
Santavj F.
Santiago M.
78724
Santoro R.
Santos M.
Sapiala V.
Sargent H.
Sarkanen I.
Sarman D.
Sarnowski
Satlow G.
Sato M. 7
Satoh D.
Satterthwa
Sauer J.
Saunders I.
Saunders
Sava V.
Savage R.
Saville N.
Sawicki I.
Saxena C.
77252
Saxena S.
Say B. A.
Sayward
Scaglia A.
Scanlan J.
Schaeffer
Schaeffer
Schäfer
Schanze
Schaul J.
Schaumä
Schay G.
Schecter
Schenk
Schenken
Scherer
Schiefel
Schieren
Schiffer
Schill
Schiller
Schilling
Schilling
Schip F.
Schirrw
Schlach
Schlain
Schlaud
Schlenk
79711
Schlich
Schlieb
Schlitt
Schlitt
Schlivi
Schmal
Schmel
Schm
Schm

573 II
280
06
6 II
00
052 II
77577
7 II
78878
16 II
76891
7
321
856
76583
6
76601
285
016
585
227
77482
77148
3 II
79270
42
589
98
52
6871
79363
99
26
332
7511

Sancho J. 79551
Sandell E. 78722
Sandler Y. L. 76545
Sandru-Costache C. 79506K
Sandulescu G. 78859
Sano H. 77171
Sano M. 77604
Sanshuck D. W. 79394
Santavj F. 77822
Santiago Montenegro F. J. 78724
Santoro R. 78845
Santos M. T. 78700
Sapiala V. L. 78824
Sargent H. 79226 II
Sarkonen K. 80043
Sarma D. V. N. 77174
Sarnowski M. 76785
Satlow G. 79932
Sato M. 79250
Sato H. 77818
Satterthwaite C. B. 76524
Sauer J. C. 78603 II
Saunders E. A. D. 77919
Saunders M. 77476
Sava V. 78859
Savage R. L. 79651
Saville N. M. 77764
Sawicki E. 77375
Saxena G. M. 77074, 77252
Saxena S. C. 76569
Say B. A. 77896
Sayward J. M. 78633 II
Scaglia A. 77593
Scanlan J. 80082
Schaeffer W. D. 77469
Schaeffer B. B. 78644 II
Schäfer H. 77627
Schäfer W. 79328
Schanze U. O. 78153
Schaul J. S. 79564
Schaumaker J. 79277
Schay G. 76865
Schechter W. H. 78214 II
Schenk P. 79026
Schenker E. 77703
Scherer J. R. 76308
Schiefele G. 76294
Schierenbeck J. 79049 II
Schiffer L. 77877
Schill G. 78718
Schiller K. 79438
Schilling G. 77216
Schilling K. 78116
Schip R. T. 79186
Schirrwitz H. 77414
Schlachter A. 79944
Schlain D. 77438
Schlaudt C. A. 79567
Schlenker F. 79626 II, 79719 II
Schlichtkrull J. 76642
Schliebener C. 76856
Schlittgen W. 78339
Schlittler E. 77591
Schlivitch S. 76492
Schmal A. 79268
Schmelz M. J. 76328
Schmid R. W. 77191
Schmidt M. 76921

Schmidt W. H. 79217 II
Schmidt W. J. 80098
Schmied J. 79880
Schminke W. 77354
Schmitt O. 77680
Schmitt W. 78336
Schmitz F. W. 78629 II
Schmitz-Du Mont O. 77732
Schneider A. 79116
Schneider F. 78798 II
Schneider H. 77420, 77514
Schneider W. G. 76372, 76375, 76536
Schnuchel G. 78799 II
Schöberl A. 77543
Schoeffel E. W. 78634 II
Schoenemann K. 77946
Schoenthaler C. 77477
Scholten J. J. F. 76739
Scholz E. M. 79428
Schonberg S. S. 77194
Schönhofer A. 76540
Schönplflug E. 79962
Schopf H. F. 78829
Schotte L. 77648
Schrader G. 78899 II
Schrader R. 76422
Schramm H. W. 79086
Schrantz H. 77911
Schreiber H. 77685
Schreyer R. C. 78598 II
Schröder E. 79503
Schroeder M. C. 79651
Schroeder M. H. 77966
Schritt W. 77680
Schuberth H. 76634
Schuerch C. 80043
Schuffe J. A. 76881
Schuldinger S. 76818
Schüle W. 78553
Schulman J. H. 76496
Schultz F. 78803 II
Schultz W. 76466
Schulz M. E. 79457, 79508 K
Schumacher H. 78694
Schürmann D. 78166
Schurz J. 76297, 78691
Schwab G. M. 76397
Schwarz G. 77703
Schwartz W. 79565
Schwarz H. 78928
Schwarz M. H. 78943 II
Schweishelmer W. 78568, 78931
Schwiete H. E. 77049
Schwimmer E. 77275
Schwörzer L. K. 80017
Sclenka I. 76785
Scluti S. 77337
Scott F. L. 77705
Scott J. K. 79421
Scott R. P. W. 76866
Scott W. C. 78289
Scriven W. E. 78523
Searle E. J. 76172
Sears H. W. 79804 II
Šedivý Z. 77835
Sedláček B. A. J. 79175
Seeds W. E. 77391

Seeker B. 78839
Seel H. 78703
Šečović P. 77820, 77830
Seffinga G. 77924
Segool H. D. 78055
Seidel 79479
Seiter H. 76562
Seith W. 77157 K
Seitz F. 76465
Seitz G. 77725
Sekiguchi H. 79754
Selecký F. V. 78177
Sellars M. C. 77673
Sellers F. B. 79055 II
Sellers F. E. 78744
Sellers W. W. 78332
Selles E. 78734, 78744
Selmi L. 78220
Selmiu I. 78685
Semenov N. N. 76690
Sen A. K. 80102
Sen D. 77170
Sen K. R. 79926
Senderoff S. 76802
Sen Gupta J. G. 77289
Sens J. C. 76208
Sergeant G. 78298 II
Seshadri T. R. 77074, 77252, 77873, 77874
Seufert G. 78672 K
Seyb E. J. 78335
Seymour D. 77474
Seymour G. 79918 II
Shafer S. I. 79217 II
Shale C. C. 79031
Shankland D. L. 78825
Shannon J. S. 76341
Shansky A. 78943 II
Shapiro B. L. 76350
Sharma M. I. D. 78837
Sharp D. E. 78419
Shaw A. C. 79889
Shaw K. B. 77880
Shaw T. 79566
Sheffield J. C. 77418
Shelver W. 77743
Shepherd R. J. 78193
Shepherd D. J. 80122
Sherwood N. H. 79790 II
Sherwood P. W. 78567, 79061, 79740
Shibata F. 76742
Shida S. 76277
Shieh Nan 77610
Shimada K. 77068
Shimada T. 76261
Shimoda Y. 79083
Shimura K. 76842
Shinde A. R. 77822
Shine H. J. 77548
Shingo S. 78540
Shinosawa K. 78508
Shiomi R. 77171
Shipley L. E. 78445
Shipman G. E. 77312
Shoji S. 79757
Shoolery J. N. 76378, 76380
Shopee C. W. 77810
Short F. 78152
Short M. A. 76499
Shoub H. 76716

Shrader R. E. 76500, 76539
Shrivastava A. N. 77782
Shull H. 76232, 76234
Shulman R. G. 76370, 77389
Siddappa G. S. 79319, 79392
Siddiqui M. A. 78378
Sidwell W. K. 78468 II
Siebel D. 78609 II
Siebrand J. 79581
Siegel A. 78669
Sieger G. M. 78807 II
Sierra F. 77183
Siggel E. 79835
Silber P. 76946 K
Silin P. M. 79232
Silvepman M. B. 77707
Šilmeček J. 77480
Siminiuc E. 77576
Simon I. 76638
Simon L. 79573
Simonyi I. 77382
Simpson W. T. 76234
Sims H. J. 77692
Sinclair C. G. 77902
Šindelář J. 78969
Singer F. 78400
Singer S. S. 78400
Singh B. 76184
Singh B. 77146
Singh B. R. 77163
Singh E. J. 77207
Singh G. 77839
Singh S. 77146
Sinha B. 77871
Sinha B. C. 78417
Sinha K. P. 76407
Sinha R. C. 77027
Sinkel F. 78226
Sirianli A. F. 80044
Šiške V. 77424
Šívek J. 79810
Sjöberg B. 77462
Sjöberg J. W. 78003
Sjöström E. 76871
Skark L. 79609
Skaupy F. 78399
Skinner G. S. 77694
Skramlik E. 79501
Slabaugh W. H. 76882
Slater C. A. 79273
Slater N. B. 76298
Slostar J. 78415
Słowik S. 79800 II
Sluts K. J. H. 78717
Small A. B. 78572 II
Smet A. 79233
Smiley R. A. 77553
Smirnov N. I. 79042 K
Šmirous F. 77305
Smith C. W. 78588 II, 78632 II, 78898 II
Smith D. A. 79756, 79761
Smith G. 79469
Smith H. 77499, 80047
Smith H. A. 76855
Smith H. J. 76231
Smith J. F. 76189, 76472, 79767
Smith M. E. 77288

Smith M. R. 76389
Smith L. L. 77848
Smith R. C. 76392
Smith R. D. 79815
Smith R. P. 76246
Smith S. G. 76700
Smithson J. H. 77885
Smockiewiczowa A. 76740
Smyth C. P. 76585
Snapp O. I. 78852
Snell K. 79369
Snelling N. J. 77062
Šnobl D. 77352
Snoko L. R. 79615
Snyder J. A. 78919 II, 78920 II
Snyder R. G. 76305
Sollazzo R. 77556
Solomon I. 76556
Soloway S. 77350
Somogyi M. 78412
Sönnerskog S. H. 79921
Sörbo B. 77853
Sorensen L. M. 77369
Sorm F. 76199, 77633
Sotomayor Quiroz L. 79189
Soudek I. 76501
Southworth B. C. 77361
Sowden J. C. 77768
Spangenberg K. 76474
Spangenberg W. J. A. 79712 II
Spangler W. G. 77344
Spänig H. 78772 II
Sparks W. J. 79745
Speakman J. B. 79930
Specker H. 77347
Spedding F. H. 76472
Spedding H. 76347
Speers G. 76219
Speeter M. E. 78755 II
Speggers G. 77478
Spencer L. F. 78321
Spencer L. J. 76962, 76981
Sperandio G. J. 78723
Spetling F. 78294 II
Spevack J. S. 78233 II
Spěvák A. 77363
Splitter J. S. 77586
Spreadborough J. 76413
Sprung M. M. 77714
Spurný Z. 76767
Spurr R. A. 76318
Squire C. P. 76371
Šrajer V. 80112
Srinivasan M. R. 79436
Srivastava K. P. 76568
Stack V. T. 78124
Stadler J. 79843 II
Stadtmüller R. 79125
Stafford W. E. 79774
Stahlström B. 79297
Ställberg G. 77521
Stamboliev H. 78552
Stammer H. A. 78105
Stansu A. 78550
Stanislavova J. 76530
Stanley T. 79895
Stannett V. 79895

- Starcher P. S. 78583 II, 78589 II
 Stark V. 79085
 Stasiw O. 76512
 Staud M. 77089
 Stawinski K. 78706
 Stearns G. A. 79522 II
 Steele R. 79987
 Steele W. R. 79942
 Stefanac S. 80028
 Stefl M. 77291
 Stehlik B. 76426
 Steigler A. 78797 II
 Steigmann A. 78948
 Stein G. 76280
 Steinegger A. F. 76484
 Steinemann A. 76523
 Steiner E. H. 79354
 Steiner K. 76879
 Steiner L. F. 78863
 Steinitz R. 78283 II
 Steinhmann C. 77953 II
 Stejskal E. O. 76379
 Steopoe A. 78494
 Stephen M. J. 76489
 Stephen W. I. 77144, 77251
 Stephenson C. E. 79542
 Stevens C. L. 77463, 77571
 Stevens G. D. 77345
 Stevens S. G. E. 76349
 Stevens W. F. 77346
 Stevenson D. P. 76269, 76367
 Stevenson F. J. 77085
 Steward E. G. 76499
 Stewart D. C. 77242
 Stewart G. 76685
 Stewart G. H. 76246, 78364
 Stewart J. W. 76611
 Steyermark P. R. 77544
 Stierli B. 79596
 Stipol V. 77047
 Stocker C. F. 76539
 Stoecker W. F. 77930
 Stoeckert K. 79548
 Stoicescu-Crivetz L. 77624
 Stolicheff B. P. 76354
 Stoll W. 78782 II
 Stone R. J. 76329
 Stookey S. D. 78461 II
 Štöta Z. 78822
 Stout W. J. 77694
 Stráncký P. 79244
 Straschill M. 79691
 Strassberger L. 78751
 Surasser A. 76713
 Strauss V. P. 76896
 Strawson H. 79111
 Street E. H. 76944
 Strehlow R. A. 76715
 Streitwieser A. 77469
 Streuli C. A. 76782
 Striganov A. R. 76604
 Striebel H. R. 76222
 Strobach D. R. 77768
 Strom P. O. 76771
 Struve W. S. 78669
 Stuart A. P. 79090, 79116
 Stubbs J. 78889
 Stumpf H. 76494
 Stumpf H. C. 76560
 Subbaram M. R. 79182
 Subramanian T. A. 78986
 Suchar A. 78711
 Suchet J. 77976
 Suezawa Y. 79563
 Sugata E. 76445
 Sugawara K. 76842
 Sugihara J. M. 77710
 Sugli A. 77654
 Sugita T. 76784
 Sugita T. 77519
 Suhrmann R. 76285
 Suito Y. 76445
 Suk M. 77020
 Sullivan D. J. 79775
 Sullivan J. D. 78918 II
 Sumita Y. 77335
 Sumitomo H. 80051
 Sun Chia Chung 79750
 Sundt E. 79359
 Surewicz W. 79856
 Surmatis J. D. 78939 II
 Suryanarayana V. 76287
 Suryanarayana Murthy 77174
 Suschitzky H. 77640
 Sutter W. 79622 II
 Sutton L. E. 76387
 Suzuki K. 77604
 Suzuki M. 77231
 Suzuki M. 79938
 Susuki S. 79821
 Švácha F. 77168
 Svoboda K. 78495
 Swalen J. D. 76354
 Swanson J. W. 79894, 79912, 79914
 Swanson R. A. 76208
 Sweitzer H. J. 78529
 Swern D. 78590 II
 Swift H. 78484
 Sykes M. F. 76553
 Szabó A. 77123
 Szabó Z. 76694
 Szabo Z. G. 76262
 Szász L. 76457
 Szehényi I. 78053
 Szekeres L. 77368
 Szepeszy G. L. 76292
 Szewczuk A. 77852
 Szewczyk S. A. 79630
 Szilard L. 78236 II
 Szmał E. 78180
 Szpanier K. 78498
- T
- Tabau R. L. 77384
 Tabor D. 76837
 Tai K. M. 77626
 Taleb C. 77577
 Tajima M. 80092
 Takagi M. 79821
 Takagi N. 79915
 Takagi S. 77654
 Takahashi N. 76445
 Takahashi T. 79341
 Takano S. 79040
 Takashima S. 78265
 Takatori K. 77864
 Takei T. 78369
 Takeshima T. 77550
 Takeuchi T. 76742
 Takeuchi Y. 76431
 Taki S. 76720, 78418
 Tal'rose V. L. 76267
 Talsky G. 76921
 Tamm R. 77867
 Tamura G. 77865
 Tamura T. 79251
 Tamura Y. 77589
 Tanaka H. 78398
 Tanaka K. 76445
 Tănăsescu I. 77812
 Tandon J. P. 77184
 Tanida H. 77669
 Tanigawa H. 78398
 Tanimori K. 79254
 Taniuti T. 76578
 Tanner H. 79294
 Tanona C. C. 78580 II, 78596 II
 Tapák M. 77052
 Tapley J. G. 76361
 Tappel A. L. 79172
 Tarbell D. S. 77796
 Taris B. 78867
 Tarján G. 76901
 Tarlton E. J. 77544
 Tarrant P. 78576 II
 Tarutani T. 77320
 Taschner E. 77532, 77856
 Tassinari A. 79510 K
 Tate I. 79878
 Tatlow J. C. 77757
 Taudt H. 79725 II
 Taurins A. 77536
 Taussig S. 78566
 Tavernier P. 78963
 Tawney P. O. 78600 II
 Taylor C. A. 76916
 Taylor E. P. 77502
 Taylor H. S. 76754
 Taylor J. 76627
 Taylor J. H. 79472
 Tchoubar B. 77695
 Teale F. W. J. 76279
 Tedeschi C. 77580
 Teegarden K. 76517
 Teege G. 77797
 Telegdi V. L. 76208
 Templeton I. M. 76527
 Tendeloo H. J. C. 76805
 Tener G. M. 77778
 Teodorescu S. 79289
 Teplý M. 79467
 Terasawa M. 76649
 Tertian L. 78002
 Tertsch H. 76565
 Tesoriere G. 79099
 Testa E. 77704
 Teter J. W. 79132 II
 Teuber P. B. W. 77809, 78923
 Thatcher F. S. O. 79323
 Theander O. 79885
 Thellig G. 78606 II
 Theus V. 77703
 Thevenot R. 79415
 Thiel E. 79701
 Thinius K. 79503, 79718 II
 Thirion P. 80077
 Thode E. F. 79894
 Thomas B. B. 79917 II
 Thomas D. A. 77629
 Thomas D. G. 76535
 Thomas D. K. 76791
 Thomas G. R. 78601 II
 Thomas M. D. 78187
 Thomas P. 76695
 Thomas S. B. 79400, 79430
 Thome K. E. 79419
 Thome-Johannessen O. 78080
 Thompson A. 77781
 Thompson H. W. 76329
 Thorne R. P. 77396
 Thorpe R. E. 76768
 Thümmel W. 79718 II
 Thun R. 76486
 Thurman B. H. 79212 II
 Thürmer A. 78456
 Tibenský V. 79235
 Tiberghien P. Y. 78074
 Tiberio A. 76969
 Tice L. F. 78719
 Tickner A. W. 77355
 Tidswell B. M. 79865
 Tierney J. W. 76630
 Tiersonnier B. 79416
 Tietze E. 78750 II
 Tillieu J. 76390
 Ting Shi-hsing 79072
 Tinley E. H. 77147
 Tischer H. 76920
 Tischer R. P. 76813
 Tissot M. 78865
 Tiwari S. S. 78847
 Tobin W. 79207
 Tobolsky A. V. 80090
 Tockstein A. 77221
 Todd A. 77746
 Todt W. C. 78210 II
 Toita K. 76652
 Tokár G. 77382
 Tolín S. 77913
 Tomišek M. 80009
 Tomita K. 76356
 Tomka L. A. 79799 II
 Tomlinson G. H. 79854
 Tomlinson G. H. 79854 II
 Tomlinson M. 77659
 Tooley F. V. 78424
 Toren P. E. 77297
 Torikai Y. 78846
 Torres L. 79495
 Toseland P. A. 77859
 Tosi M. P. 76464
 Tóth J. 77538
 Tóth S. 76574
 Totzek F. 79140 II
 Toupin R. A. 76461
 Tourret J. 78024
 Toyoda K. 76381
 Trambarulo R. 76353
 Trampet V. 78749
 Trattner E. 78476
 Traustel S. 78421
 Trautman C. E. 78025
 Traynellis V. J. 77646
 Treadway R. H. 79396
 Treib W. 77517
 Treloar L. R. G. 80079
 Tremblay R. 80044
 Trementozzi Q. A. 80094
 Trevisso C. 79073
 Tripathi B. N. 78843
 Tripathi S. C. 76933
 Trillat J. J. 78002
 Trnka J. 76503
 Trolle B. 78840
 Tromans F. R. 77909
 Tront G. 79014
 Trösken O. 78756 II, 78760 II
 Trotman J. 76347
 Trupp M. S. 78801 II
 Trussell P. C. 79149
 Tschobanoff D. 79077
 Tsu T. C. 76613
 Tsuchida R. 76249
 Tsuda K. 76385, 76399
 Tsui-Fang 76227
 Tsuruta T. 77564
 Tuck N. G. M. 79061
 Tucker H. S. 77622
 Tucker P. W. 78157
 Tuggle G. B. 79084
 Tulumello A. C. 78336
 Tunkel S. J. 78587 II
 Turek M. 78406
 Turley J. W. 76439
 Turner H. S. 77711
 Tuttle O. F. 77007
 Tuzi Y. 78452
 Tyuzyo K. 76894
- U
- Ueda N. 76445
 Ueda R. 76445
 Ueki K. 79654
 Uhl O. 79944
 Uhlenbrock K. 78800 II
 Ui K. 79083
 Ukai H. 79083
 Ulehla L. 77050
 Umberger J. Q. 78946
 Uno T. 78743
 Uno T. 80114
 Urban H. 77090
 Urban R. E. 77991
 Urban V. 79245
 Urbschat E. 78750 II
 Ure R. W. 76524
 Urey H. C. 76959
 Ursu V. 76875
 Utsumi S. 77320
 Uyeda I. 78846
- V
- Vaeck S. V. 79204
 Valcum L. 78495
 Valade J. 77730, 77800
 Valentin F. H. 76162
 Valentine F. 78823
 Valentiniotti A. 79768
 Valet G. 79698
 Vancura M. 79276
 Van den Driessche S. 78860
 Van der Straeten P. 77531
 Vannoy W. G. 79699
 Van Overbèke M. 79028
 Van Puyvelde A. 79400
 Van Tiggelen A. 76695
 Van Wazer
 Van Wink
 Van Wink
 79092
 Varela M.
 Varga E.
 Vargha E.
 Vasáto J.
 Vascellari
 Vassy A.
 Vaughan
 Večeřa M.
 Vels A.
 Vels S.
 Yelde H.
 Velluz L.
 Venolia J.
 Vepřek-S.
 Verdejo
 79500
 Verghese
 Vergoin
 Verjavan
 Verma I.
 Verona
 Verret I.
 Verrijn
 76288
 Vertalier
 Vetter I.
 Vetter
 Viallard
 Vian A.
 Vickers
 Videm
 Viel P.
 Vielhab
 Viervol
 Viet L.
 Vigne
 Villepie
 Vindrea
 Vine
 Vineya
 Vioque
 Vissch
 Viswan
 Viern
 Vlček
 Vnuko
 Vobor
 Voegel
 Voigt
 Voino
 Voll
 Volun
 Vorde
 770
 Voss
 Votici
 Vrbov
 Vries
 Vries
 Vulte
 Wack
 Wad
 76
 Wael
 76
 Wael

- Q. A. 8003
79073
N. 78843
C. 76932
78902
8503
8840
R. 77309
9014
78756 II
76347
78801 II
C. 79149
D. 79677
76613
76249
3385, 76306
6227
7564
M. 79655
77622
78157
79084
C. 78886
78587 II
406
76439
77711
77007
2
6894
45
45
78800 II
50
78948
90
77991
45
7750 II
524
959
96
79204
495
0, 77800
H. H.
323
79768
76
che S.
ten P.
79699
79928
79400
76695
- Van Wazer J. R. 76378
Van Winkle J. L. 78902 II
Van Winkle M. 77907,
79092
Varela M. M. 76153
Varga I. 77982
Vargha E. 76926
Vasátko J. 79237, 79239
Vascellari F. 77122
Vassy A. T. 76958
Vaughan M. F. 77433
Vecefa M. 77352, 77363
Vels A. 80039
Vels S. 76573
Velde H. 79201
Velluz L. 78780 II
Venolia A. W. 79172
Vepřek-Šiška J. 77305
Verdejo V. G. 78817,
79500
Verghese J. 77805
Yergoin M. 79594
Verjavandi J. 77934
Verma M. R. 77166
Verona O. 78882
Verret P. 79021
Verrilj Stuart A. A.
76288
Vertallier S. 77374
Vetter H. 78363
Vetter K. J. 76814
Viallard A. 76703
Vian A. 77892
Vickerstaff T. 79958
Vldem K. 78042
Viel P. 79300
Vielhaber L. 78446
Viervoll H. 80065
Viet L. 76812
Vigne J. P. 77384
Villepigne A. 79377
Vindreau H. 78360
Vinea E. 79826
Vineyard G. H. 76478
Vioque A. 79167
Visache F. E. 78781 II
Viswanathan K. S. 76300
Visern 79697
Vlček A. A. 76832
Vnučková K. 77938
Vobora J. 77218
Vogelenzang E. H. 78676
Voigt A. F. 76773
Voinovitch I. A. 77200
Voll H. F. 79344
Voluntaru A. 79034
Vorderwinklerová H.
77097
Voss R. O. 78465 II
Votický Z. 77820, 77830
Vrbovský L. 78177
Vries A. J. 76905, 76906
Vries H. D. 79047 II
Vulterin J. 76948 K
- W
Wachsmann T. 77160
Waddington G. 76612,
76619
Waelbroeck F. G. 76571,
76572
Waesser B. 78204
Waghorn M. 78045
Wagner A. 77791
Wagner C. D. 76769
Wagner G. 77793
Wagner H. 76598
Wahl H. 78665
Wainwright H. W. 79031
Wakabayashi Y. 78949
Walczak H. 79360
Waldbott von Bas-
senheim N. 77283
Walden M. K. 78599 II
Waldschmidt-Leitz E.
77882 K
Walker E. A. 79472
Walker H. L. 76187
Walker S. W. 79050 II
Walker W. R. 76174
Wall J. G. L. 76928
Wallhäuser K. H. 78797 II
Walshaw C. D. 76953
Walter C. F. 77442
Walter L. 79879
Walton H. 78788 II
Walz K. 78513, 78515
Walz R. N. 77889
Wang J. H. 77476
Ward D. J. 77920
Ward J. S. 79970
Ward R. L. 76366
El Wardani S. A.
76971
Warnecke H. 77984
Warne R. J. 77711
Warren H. V. 76970
Warren R. F. 77396
Wasilewski P. 78998
Wassermann A. 76289
Wassermann M. 78859
Wassermann O. 79466
Watanabe M. 76445
Watanabe S. 76676
Watanabe S. 79868
Waterbury G. R. 77257
Watkins S. H. 79470
Watson G. A. 79271,
79272
Watson W. F. 80089
Watts H. L. 77232
Watts T. H. E. 76349
Watzl A. 79832 II
Waugh J. S. 76374
Wawryk W. 77078
Wayaku M. 78980
Wayman M. 79918 II
Webb F. E. 78830
Weber E. 78804 II
Weber G. 76279
Weber H. 78459 II
Weber P. 78506
Webster A. 78148
Wegiel J. 78998
Wegmann K. 76863
Wegmüller H. 77559
Weickmann A. 78772 II
Weidenthaler P. 76426
Weigel K. 79690, 79695
Weil J. A. 76357
Weinberg E. 79799 II
Weinberg E. L. 79799 II
Weinberg M. 78047
Weiner K. L. 76433
Weingaertner E. 79100,
79110
Weininger S. 79773
Weintraub R. L. 77493
Weinert E. A. 76772
Weisert P. 79569
Wessi A. 76878
Weiss B. 78096
Weiss H. 79852
Weiss R. 77749
Weissberg J. S. 78650 II
Weissman S. I. 76362
Weissman L. 79854
Wells H. 79671
Wells R. S. 78299 II
Wenden H. E. 76476
Wenger E. C. 78527
Wenger P. 76605
Wennerstand B. 77190
Wenta J. 78701
Werber T. 76533
Werst G. 77656
Wesche K. 78522
Wesley-Hadžija B. 78736
West E. J. 76505
West T. S. 77187, 77188
Westerhof P. 77811
Westgate M. W. 79700
Westman L. 77461
Weston A. 79874
Weston E. W. 79275
Wetter L. R. 76327
Wetzel J. W. 79141 II
Weyer F. 78005
Weyermuller G. 79567
Weygand F. 77774, 77776,
77855
Whalley W. B. 77869
Wheeler O. G. 79884
Wheeler O. H. 77479
Wheeler R. W. 77969
Wheeler T. S. 77639
Whelan W. J. 77790
Whellan J. A. 78850
Whiffen D. H. 76347
Whistler R. L. 77786
White D. 76868, 76880
White E. F. T. 80113
White F. A. 77418
White G. K. 77430
White H. S. 80059
White J. C. 77259
White W. B. 76625
Whitley A. 76391
Whitney R. P. 79870
Whittemore W. 76490
Wiberg K. B. 77482
Wick H. 79792 II
Wickham D. G. 76547
Wickham R. 77455
Widmer A. E. 78147 II
Widom B. 76239, 76240
Wiechert K. 77496
Wiedemann O. 78751 II
Wiederkehr R. R. 76338
Wiedmann H. 77263
Wieloch E. 79364
Wiemann J. 77766
Wierszyłowski J. 79360
Wiese H. K. 78621 II
Wiesner I. 77712
Wiggins T. A. 76321
Wight H. H. 78502
Wijnen M. H. J. 76759
Wijnooogst H. C. J. 79352
Wilbanks J. A. 78289
Wilck K. 78380
Wildner P. 77367
Wiley R. H. 77673
Wilhelm E. 79960
Wilke H. 78107
Wilkerson R. C. 77351
Wilkes J. F. 78009
Wilkinson G. R. 77391
Wilkinson S. 77827
Wilkinson W. L. 77933
Williourn A. H. 79542
Willems J. 77535
Willhalm B. 79359
Williams A. 76684
Williams A. E. 79831
Williams D. 76376
Williams F. A. 79054 II
Williams G. E. 79777
Williams H. D. 79864
Williams I. 79779
Williams J. G. 79220 II
Williams J. L. 77413
Williams J. L. R. 78642 II
Williams R. 76276
Williams R. B. 76358
Williams T. J. 76194
Willms C. R. 76859
Wilson A. 79603
Wilson H. F. 78895 II
Wilson H. W. 79910
Wilson J. L. 79075
Wilson M. W. 79031
Wilson P. J. 79663
Wilson S. A. 76420
Winchester J. M. 78857
Windemuth E. 79632,
79635 II
Windsor M. W. 76278
Wineman P. L. 76896
Winitz M. 77857
Winkelmann C. 77678
Winkler H. G. F. 77071
Winkler S. 79431
Winstein S. 77474
Winter M. 79359
Winterbottom R. 77848
Winternitz J. 76275
Winthrop S. O. 77700
Wisniewsky G. 77980
Witkop B. 77467
Witlin B. 78725
Witt D. R. 78624 II
Wittenberg D. 77715,
77719
Wittke W. 79652
Wittwer R. 78668
Wituszyński Z. 79360
Witwicka J. 77229
Wolf C. N. 78912 II
Wolf I. W. 78341
Wolf J. 79358
Wolf L. 77632
Wolf W. P. 76557
Wolff M. P. 79728
Wolfhard H. G. 76713
Wolf from M. L. 77781
Wood J. O. 79781
Wood L. A. 79753
Wood L. J. 76173
Woods J. 76516
Woods L. L. 77635
Woods S. B. 77430
Woodward L. A. 76311
Wooster W. A. 77405
Worrall I. J. 76917
Worrell G. R. 79074
Wosahio E. 78092
Wright R. S. 77777
Wright W. B. 78917 II
Wright W. S. 77075
Wronski W. 79841 II
Wrzeciono U. 77872
Wu C. S. 76580
Wultsch F. 79854
Wurm P. 79819
Wurm J. G. 76929
Würz A. 79972
Wurziger J. 79173
Wyatt P. A. H. 76624
Wyman R. 77477
- Y
Yamada M. 79616
Yamada S. 76860, 77161
Yamada T. 78452
Yamada Y. 77392
Yamada Y. 77847
Yamaguchi H. 78950
Yamaguchi M. 77841
Yamamoto I. 77834
Yamamoto K. 79083
Yamamoto K. 79899
Yamamoto S. 77175
Yamanaka T. 76753
Yamazaki H. 76277
Yamazaki M. 76454
Yanak J. D. 77996
Yang In-tson 77598
Yang Jen Tsi 80055
Yang Yah-shu 79072
Yanko W. H. 78891 II
Yasuda S. 77523
Yates K. 77775
Yates P. 76350
Yeddanapalli L. M. 77805
Yeh Shuai kuan 77214
Yoda N. 76350
Yoe J. H. 77167
Yokoya H. 76445
Yoneda Y. 76884
Yorita E. 76445
Yoshida K. 80114
Yoshida S. 76468
Yoshima 77162
Yoshinaga H. 77392
Yoshioka H. 79616
Yoshizawa S. 78313
Young E. H. 77920
Young P. 77911
Young W. R. 78834
Yovanovitch D. D. 76208
Ystgaard O. M. 79448
Yunomura H. 79250
- Z
Zabicky J. Z. 77479
Zahn H. 77858, 77860
Zahn H. 79931, 79955
Zahradník R. 76707
Zakheim M. 80007 II

Zamojski A. 77489	Zelbststein U. 77961, 77962	Zervas L. 77857	Zikmund M. 76908,	Zuckerbrodt P. 76572
Zanker V. 76294	Zelenka S. 79258	Zerweck W. 78638 II,	76914	Zukriegel H. 79951
Zankl W. 79022	Zelinski R. 77634	78756 II, 78760 II	Zimmerman J. R. 76583	Zuman P. 76707, 77344
Zeelen F. J. 77851	Zell R. 79996 II	Zickel H. 79534	Zinner H. 77680	Zürn L. 77858
Zeeman P. B. 76275	Zemann J. 76432	Ziegler C. 77688	Zivanović D. 77338	Zussman H. W. 79287
Zehr J. 78200	Zenzen A. M. 79257 II	Ziegler W. M. 78807 II	Zlateva A. 76528	Zwietering P. 76789
Zeidler H. 80060	Zerbe C. 79792 II	Zieliński H. 78994	Zonsveld J. J. 79657,	
Zeilingner A. 79402	Zeromski Z. 79464	Ziemann H. 77774, 77776	79659	

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

A

AB Surte Glasbruk 78462
Albert W. 78775
Alliance Ware Inc. 78471
Allied Chemical & Dey Corp.
78587, 79219
American Celanese Corp. 79918
American Cyanamid Co.
78604, 78633, 78641, 78648,
78787, 78917, 79998
American Radio Corp. 78300
American Viscose Corp. 79840
Anaconda Wire and Cable Co.
78147
Anderer F. A. 78944
Aries Labs, Inc. 78784
Armour and Co. 79218
Aschaffenburg Zellstoffwerke
78651, 78786
Atlas Powder Co. 79224

B

Babcock & Wilcox Co. 78258,
79919
Badische Anilin- & Soda-Fab-
rik Akt. Ges. 78657, 78657,
78770, 78772, 79628, 79843,
79992
Baronnie R. C. 78211
Berliner Wattenfabrik Rudolf
Fitzke 77957
Bierre M. A. 79221
Boclanowski A. 79046
Borolite Corp. 78283
Boucard M. A. 78893
Brenner I. G. 78470
Bristol Labs Inc. 78755
British Oxygen Co. Ltd
78904
British Resin Products Ltd.
79796
British Thomson-Houston Co.
Ltd 78299
Brogdex Co. 79512
Burbach-Kaliwerke Akt. Ges.
78294
Bureau P. C. 78941
Burroughs Wellcome & Co.
78801

C

Californian Union Oil Co.
78900
California Research Corp.
79226

Callery Chemical Co. 78214
Canadian Patenst and Develo-
pment Ltd 77459
Casella Farbwerke Mainkur
Akt. Ges. 78638, 78756,
78760, 78762
Chaudrut P. 79144
Chemie Crüenthal C. m. b. H.
78793, 78795
Chemineer Inc. 77959
Chemische Fabrik von Heyden
Akt. Ges. 78751
Chemische Werke Albert
78293, 78295, 78765, 78805,
79626, 79719, 79791
Chemstrand Corp. 79833,
79838
Cibot J. J. 79920
Cie de Pont-à-Mousson 79713
Cities Service Research and
Development Co. 78090
Clayton B., Refining 79212
Colgate-Palmolive Co. 79222,
79228, 79229
Columbia Cellulose Co. Ltd
79918
Columbia-Southern Chemi-
cal Corp. 79714, 79715
Commercial Solvents Corp.
78629, 78794
Commonwealth Engineering
Co. of Ohio 79842
Connecticut Hard Rubber Co.
79789
Continental Gummi-Werke
Akt. Ges. 79633
Corning Glass Works 78461,
78465
Cousin J. V. 79993
Cutter Lab., Inc. 78913
Czermak W. 79639

D

Dawant A. 80008
Deering M. Research Corp.
79997
Dérivés Résiniques Terpéni-
ques 78908
Deutsche Erdöl Akt. Ges. 79924
Deutsche Shell Akt. Ges.
79792
Distillers Co. Ltd. 78595
Dorr-Oliver Inc. 78144
Dow Chemical Co. 78574,
78640, 78894, 78896, 78906,
78915, 79923

Dow Corning Corp. 78610,
78611
Dunbar A. 78212
Dungier J. 78088
Du Pont de Nemours E. I.
and Co. 78575, 78577, 78584,
78597, 78598, 78603, 78639,
78649, 78660, 78752, 78919,
78520

E

Eastman Kodak Co. 78642,
78658, 78903, 78956, 78961
Eisler C. 78460
Emery Industries, Inc. 79215
Esso Research and Engineering
Co. 78572, 78581, 78608,
78621, 78650, 79803
Etat Francias représenté par
M. le Ministre du Commerce
et de l'Industrie 78945
Ethyl Corp. 78654, 78892,
78912
Ets Rey Frères & Cie
78967
Ets Schaeffer & Co. 80003

F

Fabriques de Produits Chimiqu-
es de Thann et de Mulhou-
se 78285
Fahrni F. 79925
Farbenfabriken Bayer Akt.
Ges. 78592, 78647, 78750,
78761, 78763, 78796, 78803,
78890, 78899, 79622, 79629,
79632, 79634, 79635, 79642,
79990, 79999, 80004
Farbwerke Hoechst Akt. Ges.
vormals Meister Lucius &
Brüning. 78606, 78757,
78758, 78771, 78773, 78785,
78797, 79623, 79627, 79645,
79994
Ferguson E. A., Jr. 79521
Filmsfabrik Agfa Wolfen 79631
Firestone Tire & Rubber Co.
79797
Firma Dr. Ing. Rudolf Hell
79725
Firma Emil Adolff 79989
Firmaet H. J. Henriksen &
G. Kähler 78469
Fischer W. 78234
Frömmel H. 78593

G

Gastambide B. 78586
Geigy J. R. Akt. Ges. 78678,
78674, 78782
Gelsenkirchener Bergwerke
Akt. Ges. 78291
General Aniline & Film Corp.
78909, 78960
General Electric Co. 78612
General Mills, Inc. 79228
Gentriclone Cor. 77958
Girard P. 78962
Goodrich B. F. Co. 78585,
79790
Grace W. R. & Co. 78656
Gramer W. 77960
Graver Tank & Mfg Co., Inc.
78143
Gulf Oil Corp. 78210
Gulf Research & Developmet,
Co. 78661, 79136, 79138

H

Halbig P. 79837
Harvel Research Corp. 79798
Hefa G. m. b. H. Chemisch-
pharmazeutische Fabrik
78766
Heinold G. W. 77956
Hercules Powder Co. 78610,
78631, 78635, 78643, 78644,
78901
Heyden Chemical Corp. 78578,
78807
Hoffmann-La Roche F. & Cie.
78622, 78769, 78783,
78939
Hormon-Chemie Dr. Ludwig
Rammner 78799
Houdry Process Corp. 79141

I

Ilford Ltd 78599
Imhausen & Co. G. m. b. H.
79710
Imhausen K. H. 79710
Imperial Chemical Industries
Ltd 78260, 78623
Institut Włokniennictwa 80006
International Minerals-Chemi-
cal Corp. 78774

Указатель держателей патентов

J

Jassmann E. 78754
Johnston & Johnson 78812

K

Kao W. S. 79210
Kautsky H. 78609
Kellogg Co. 79137
Kellogg M. W. Co. 78573
Klöckner-Humboldt-Deutz Akt. Ges. 77953
Knapsack-Griesheim Akt. Ges. 78292
Knoll Akt. Ges. Chemische Fabriken 78779
Kodak-Pathe 79058
Kolber A. 79722
Koopers H. G. m. b. H. 79140
Kurth H. 79836

L

Lasdon Foundation, Inc. 78764
Lepetit S. p. A. 78776
Lever Brothers Co. 79217
Lewis J. and Co., Ltd 79220
Lezier G. 79516
Lodzkie Zakłady Włókien Sztucznych 79841
Lonza-Stäube oder Streumittel 78297
Lonza Werke, Elektrochemische Fabriken G. m. b. H. 78297
Lubrizol Corp. 78615
Ludewig H. 80005
Lutner-Werke, Luther & Jordan 79156

M

Machinery and Chemical Corp. 78279
Magnetrit Akt. Ges. 79257
Maifoss Ltd 79991
Manitowoc Shipbuilding Co. 78558
Marcus F. K. 79513
Martin E. L. 79640
Maschinenfabrik Buckau R. Wolf Akt. Ges. 77954
Massengill S. E. Co. 78759
Massiot G. & Cie. 78957
Matej-Constantin Pruna, Georges. Lafeuille et Pierre Lafeuille 80000
Merck & Co., Inc. 78778
Merz & Co. 78809
Metal & Thermit Corp. 79799

Metallgesellschaft Akt. Ges. 79048, 79053, 79792
Mietkiewicz A. M. 79794
Minerals Refining Co. 78284
Minister of Fuel and Power 79054
Minister of Supply 78311
Monsanto Chemical Co. 78616, 78636, 78655, 78659, 78891, 78918, 78940
Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica 78594
Mora F. M. 79135

N

National Dairy Research Labs Inc. 78788
Nepera Chemical Co. Inc. 78768
Newcum K. M. 77955
Norwich Pharmacal Co. 78767
Novacel Soc. Anon. 79644

O

Olin Mathieson Chemical Corp. 78644
Otto C. & Co. G. m. b. H. 79051
Owens-Corning Fiberglass Corp. 78467, 78468

P

Pennsylvania Salt Manufacturing Co. 78602, 78630, 80007
Phillibert Vrau & Co. 79995
Phillips Petroleum Co. 78408, 78579, 78624, 78653
Pintsch Bamag Akt. Ges. 79056
Pischinger A., Braun R. 78808
Pittsburgh Plate Glass Co. 78463
Process Engineers Inc. 78145
Purdue Research Foundation 78618
Pure Oil Co. 78235, 79142, 79143
Putt J. W. 79227

R

Rayonier Inc. 79917
Regis J. 79211
Rhodia, Inc. 78213
Riahl F. 79230
Richardt H. 79625
Riedel-de Haën Akt. Ges. 78911
Riegel Paper Corp. 79922
Rohm & Haas Co. 78645, 78802, 78910, 79212, 79223, 80002
Rondholz F. 78811

Rottweiler Kunstseidefabrik Akt. Ges. 78637
Ruhrchemie Akt. Ges. 79146
Rumianca S. p. A. 78280

S

Sahyun Labs 78914
Schlierenbeck J. 79049
Schneider F. 78798
Schott J. G. & Gen. 78459
Schuler W. A., Neuwald F. 78806
Searle C. D. & Co. 78790
Shell Development Co. 78588, 78591, 78617, 78632, 78898, 78902
Siemens Electric Lamps and Supplies Ltd 78298
Sinclair Refining Co. 79132
Smidt F. L. & Co. 78557
Soc. Anon. pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude 78966
Soc. Anon. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint Gobain, Chauny & Cirey 79637
Soc. Anon. du Rotin 79641
Soc. d'Applications et de Recherches Industrielles 79638
Soc. belge de l'Azolite Produits chimiques du Marly Soc. Anon. 78753
Soc. d'Etudes et d'Applications du Sorgho, Rene Escourrou 79916
Soc. Française d'Oxycatalyse Oxy-France 78250
Soc. Lab. Labaz 78753
Socony Mobil Oil Co., Inc. 78628, 79133, 79134, 79139
Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc 78620, 78625
Solvay et Cie 79624
Spangenberg W. & Co. 79712, 79720
Stadelmann R. A. 79147
Standard Oil Co. 78605, 78626
Stanolind Oil and Gas Co. 79050
Stearns G. Chemical Corp. 79522
Sterling Drug Inc. 78634
Stewarts & Lloyds Ltd 78089
Stillman Rubber Co. 79804
Stockholms Superfosfat Fabriks AB. 79921
Sylvania Electric Products Inc. 78301, 78407

T

Texaco Development Corp. 79055
Tetize Chemicals, Inc. 79988
Thibaud Gibbs et Cie 78942
Thomae K. G. m. b. H. 78777
Thomas G. R. 78601
Thümmeler W. 79718
Troila Brug 75561
Turbinia Soc. An. 78582
Turner Hall Corp. 78943

U

Uclaf 78780
Uhde F. G. m. b. H. 79256
Union Carbide and Carbon Corp. 78580, 78583, 78589, 78596, 78613, 78614
Union Rheinische Brankohlen Kraftstoff Akt. Ges. 79052
Unioncorporated 79212
Universal Oil Products Co. 77952, 78146, 78897
UPHA Chem.-Pharm. Präparate G. m. b. H. 78800
Upjohn Co. 78781, 78789, 78791 78792
USA, Secretary of Agriculture 78590, 78599, 79214
USA, Secretary of the Army 78576
USA, U. S. Atomic Energy Commission 782'8—78233, 78236
U. S. Rubber Co. 78600, 78905, 79786, 79795

V

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt. Ges. 79834, 79835
Vitogen Products, Inc. 78916
Vries H. D. 79047

W

Wacker-Chemie G. m. b. H. 78627
Weber E. 78804
Westinghouse Electric Corp. 78286
Wetherill J. P., Trammele C. M. and Luxembourg A. M. L. 80001
Wintershall Akt. Ges. 78296
Wurbs A. 78350

Z

Zakłady Gumowe Cornictwa 79800
Zellstofffabrik Waldhof 78810

Указатель держателей патентов

Абе С. 79711
Асахи гарасу набусини най-
ся 78349, 79464
Асахи дэнка-ногё набусини
найся 79636
Асахи насэй ногё набусини
найся 78348
Ватанабэ Я. 78351
Гой гому ногё набусини найся
79801
Дзайдан ходэин сугияма
сангё нагаку нэнкаюсё 79721
Инава Т. 78281
Икэда Э. 79145

Исида М. 79518
Ито Д. 79787
Ито Т. 78282
Каваками Я. 79520
Кагаку нэнкаюсё набусини
найся 78675
Кагами М. 79309
Какуда Н. 79517
Канэгафуги босэни набусини
найся 79844
Кацурая сётэн набусини
найся 79724
Когё гидзюунинтё 78466,
79708

Кувата Ц. 79216
Курасини рэйён набусини
найся 79839
Маруяма Х. 78559
Мацухаси Т. 79213
Мидзуи Т. 79515
Нагаи Й. 78526
Нисидзима Х. 79802
Нихон гому набусини найся
79793
Номура О. 79514
Оама С. 78560
Санами Ц. 79709
Саната И. 77458

Сато К. 78249
Сумитомо накодзай-ногё
набусини найся 79716
Тавана С. 79788
Тани Х. 79308
Уэни С. 78091
Фукусэн кодзо ногё набусини
найся 79307
Фунахаси Т. 79723
Хара С., Суда К. 78352
Хитати сэйсанкусё набусини
найся 78347
Хорин Т. 78287

Технический редактор Р. М. Денисова

Подписано в печать 17/XI 1958 г. Тираж 4275 (в т. ч. 700 экз. отд. отт.) Формат бумаги 84×108¹/₁₆.
Заказ 1051 Печ. л. 63,96 Бум. л. 18 Уч.-изд. л. 117,5

2-я тип. Издат. АН СССР, Москва, Шубинский пер., д. 10

18-0001
718

набучен

362
набучен